

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/070851 A1

(51) 国際特許分類: C04B 35/581, 41/87

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000791

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 21 日 (21.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-015882	2004 年 1 月 23 日 (23.01.2004)	JP
特願2004-026287	2004 年 2 月 3 日 (03.02.2004)	JP
特願2004-031731	2004 年 2 月 9 日 (09.02.2004)	JP
特願2004-199974	2004 年 7 月 7 日 (07.07.2004)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];

〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 財団法人 理工学振興会 (THE CIRCLE FOR THE PROMOTION OF SCIENCE AND ENGINEERING) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2-1 2-1 Tokyo (JP).

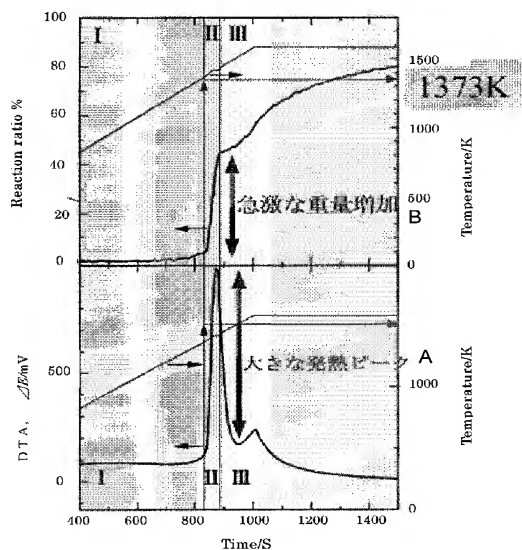
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福山 博之 (FUKUYAMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 多元物質科学研究所内 Miyagi (JP). 米田 武彦 (YONEDA, Takehiko) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 有行 正男 (ARIYUKI, Masao) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 砂押 毅志 (SUNAOSHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3120011 茨城県ひたちなか市 中根 3 3 2 7 Ibaraki (JP). 佐藤 秀樹

[続葉有]

(54) Title: NON OXIDE CERAMIC HAVING OXIDE LAYER ON THE SURFACE THEREOF, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス、その製造方法およびその用途



A...GREAT EXOTHERMIC PEAK
B...ABRUPT INCREASE OF WEIGHT

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a non-oxide ceramic having high performance capability and high function, by forming an oxide film of high quality on the surface of a non-oxide ceramic such as aluminum nitride. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A method for producing a non-oxide ceramic having an oxide layer on the surface thereof by oxidizing the surface of the non-oxide ceramic, characterized in that it comprises the following steps: (1) a step of providing a non-oxide ceramic, (2) a step of introducing the above non-oxide ceramic into an oven, and then adjusting the atmosphere in the oven so as to have a total molar number of oxidizing gases contained in 1 m³ thereof of 0.5 mmol or less, (3) a step of heating the atmosphere in the oven to a temperature, which is 300°C lower than the temperature for the start of the oxidation of the non-oxide ceramic, or higher, while maintaining the above-mentioned oven atmosphere at the above low oxidizing gas content, (4) a step of contacting the non-oxide ceramic having been heated in the step (3) with an oxidizing gas, and then holding the ceramic and the oxidizing gas at a temperature being higher than the temperature for the start of the oxidation of said non-oxide ceramic, to thereby form an oxide layer, wherein in the above step (4), the pressure or the partial pressure of the oxidizing gas is adjusted to be 50 kPa or less for a time of at least two minutes after the contact of the above non-oxide ceramic with the oxidizing gas is started

and the temperature of the non-oxide ceramic has become higher than the temperature for the start of the oxidation.

(57) 要約: [解決課題] 窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスの表面に高品質な酸化膜を形成し、高性能化・高機能化された非酸化物セラミックスを提

[続葉有]

WO 2005/070851 A1



(SATO, Hideki) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

供する。〔解決手段〕 本発明は、非酸化物セラミックスの表面を酸化して表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスを製造する方法に関し、以下の工程を含むことを特徴としている。(1) 非酸化物セラミックスを準備する工程、(2) 前記非酸化物セラミックスを炉内に導入した後に、炉内の雰囲気をも 1 m³ に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気とする工程、(3) 炉内の雰囲気を低酸化性ガス雰囲気に保ちながら非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300°C 低い温度以上の温度に加熱する工程、(4) 前記工程 (3) で加熱された非酸化物セラミックスと酸化性ガスとを接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して酸化物層を形成する工程を含み、且つ前記工程 (4) において前記非酸化物セラミックスと酸化性ガスとの接触を開始し、酸化開始温度以上となつてから少なくとも 2 分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を 50 kPa 以下とする。

明 細 書

表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス、その製造方法およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスの表面にそれぞれ酸化アルミニウムや酸化珪素等の酸化物層が形成された表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスおよびその製造方法に関する。

また、本発明は、上記非酸化物セラミックスの用途、特に冷却装置および耐プラズマ部材に関する。

背景技術

[0002] 窒化アルミニウムや窒化珪素等の非酸化物セラミックスは、高い熱伝導性又は高い耐熱衝撃性等の優れた特徴を有しており、電子回路基板、自動車用エンジン部材等様々な分野に使用されている。

このような非酸化物セラミックスのひとつの応用として、半導体素子等の発熱体を冷却するための冷却装置がある。

[0003] すなわち、半導体素子の高出力化に伴う発熱量増大に伴い、半導体素子を効率的に冷却することに対する要求が高まっている。このような要求に応えるために高熱伝導率を有する窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスからなる冷却ジャケットを発熱体に熱的に接触せしめ、該冷却ジャケット内部に設けられた空洞に水又は水性溶液を冷却媒として流通させて発熱体の冷却を行なう冷却装置が提案されている。

[0004] ところが、上記冷却装置においては、冷却ジャケットを構成する非酸化物セラミックスの表面に水分が接触すると加水分解が起こり、その機械的強度が著しく低下するという問題があった。たとえば非酸化物セラミックスとして窒化アルミニウムを用いた場合には、水との接触により表面に水酸化アルミニウムが形成されるとともにアンモニアが生成され窒化アルミニウムの加水分解が進行してしまう。なお、このとき窒化アルミニウムの表面に形成された水酸化アルミニウムは加水分解を抑制するが、アンモニアの生成によるpHの上昇によってこの水酸化アルミニウムは溶解してしまう。

- [0005] このような問題を解決するために、非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成して非酸化物セラミックスを保護する方法が提案されているが、従来の方法で形成される酸化物層には下地の非酸化物セラミックス層に達するポアやマイクロクラック等の欠陥が存在するため、その保護効果は十分なものとは言えず、この効果を補うためには冷却媒中に含まれるイオン化物を除去する等、冷却媒の管理を厳密に行なう必要があった(引用文献1参照)。
- [0006] ところが、冷却媒中のイオン化物を除去するためには専用の装置が必要であり、冷却装置全体のコンパクト化の障害となるばかりでなくコストの面でも好ましくない。
- また、非酸化物セラミックスを耐プラズマ性部材として利用することも検討されている。半導体や液晶の製造装置においてチャンバー構成部材の多くは、耐熱性の必要性やウェハの汚染回避のためセラミックス材料により形成されている。現在、こうしたセラミックス材料の多くはアルミナセラミックスであるが、ウェハの大型化に伴うウェハ全面での均熱化のためには高熱伝導性を有する窒化アルミニウム等の窒化物セラミックスの利用が増加している。
- [0007] ところで、半導体や液晶の製造プロセスには、半導体ウェハや液晶用ガラス基板などのウェハに薄膜を形成したり、エッチング加工を施したりする処理工程があり、これらの工程では、該製造装置のチャンバー内に、ハロゲン系腐食性ガスの存在下でマイクロ波等の高周波を導入してプラズマを発生させて処理を遂行することが多い。ここで、ハロゲン系腐食性ガスなどのプラズマは高い腐食性を有している。また、上記チャンバー構成部材に窒化物セラミックスが使用されていると、その高熱伝導性のために該部材は高熱に曝されることになる。
- [0008] これらの結果、該チャンバー構成部材の表面にはセラミックスと反応したハロゲン化物が生成し、例えばそのハロゲン化物が塩化物の場合には融点が低いのでウェハ処理温度で昇華し表面の腐食が進み汚染の原因になるパーティクルが発生する。また、上記腐食がさらに進むと、大きな凹部ができ、チャンバー構成部材表面の形状安定性が悪化して、例えば該部材がウェハ保持器であった場合には、その保持の確実性を低下させるなど、各部材の性能発揮に支障をきたす問題があった。特に、こうした劣化の問題は、上記チャンバー構成部材のうち、静電チャックやサセプタなどのウ

ェハ保持器やプラズマ生成機構からの高周波導入用窓材等において顕著であった。
。

[0009] そこで、従来より、窒化物セラミックスからなるチャンバー構成部材の耐プラズマ性を改善するために、種々の手法が提案されており、その中の有効な手法として、窒化アルミニウムを大気中等の酸化性雰囲気中で加熱して表面に酸化アルミニウム層を形成する技術等が知られている(特許文献2参照)。

しかしながら、窒化物セラミックスの表面に従来の方法でこれら酸化層を形成した場合、形成された酸化層は、緻密性が低く、比較的幅が広く枝分かれの多いクラックが数多く発生するものであった。そして、このような酸化層を表面に有する窒化物セラミックスでは、耐プラズマ性の改善効果も十分ではなく、これをチャンバー構成部材として使用しても、前記した種々の問題において今一步満足できないものであった。
。

[0010] このように非酸化物セラミックスにおいては、その特徴を更に高めるため、或いはその欠点を補うために表面に酸化層を形成することが行なわれている。上記の他にも、たとえば、窒化アルミニウムについては、回路基板として用いる際の金属層との接着性を改良するため或いはアルカリ性溶液で洗浄を行なう際の耐性や耐水性を向上させるために窒化アルミニウム焼結体基板を大気中等の酸化性雰囲気中で加熱して表面に酸化アルミニウム層を形成する技術が知られている(特許文献3〜5及び非特許文献1参照)。また、窒化珪素においては、窒化珪素焼結体からなる部材の高強度化のためにその表面を酸化してクリストバライトを含む層を形成する技術が知られている(特許文献6参照)。

[0011] しかしながら、非酸化物セラミックス、例えば代表的な窒化物セラミックスである窒化アルミニウムの表面に従来の方法で酸化膜を形成した場合には、前記したように形成された酸化膜には比較的幅が広く枝分かれの多いクラックが数多く発生し、酸化膜形成による高性能化或いは高機能化が十分に実現されていない。

そこで本発明者等のメンバーは、非酸化物セラミックスの表面に良好な酸化膜を形成するためには非酸化物セラミックスの酸化メカニズムを知る必要があると考え、窒化アルミニウム粉末を用いてその酸化メカニズムを解明するための検討を行なった。そ

の結果、窒化アルミニウム粉末を酸素ガス中で加熱したときの酸化は、図1に示されるように3つのステップからなっていることが明らかとなった。即ち、図1は、窒化アルミニウム粉末を酸素雰囲気中で75℃/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間(秒)を、縦軸に熱重量分析による反応率(%)及び昇温パターンに対応する温度(K)をとっており、下段のグラフでは横軸に時間(秒)を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA($\Delta E/mV$)及び昇温パターンに対応する温度(K)をとっている。図1のグラフは、I-IIIの3つの段階に分けることができる。I段階は、窒化アルミニウムを室温から1100℃(1373K)まで加熱する期間に当たる段階であり、該段階においては酸素が窒化アルミニウムに固溶するだけで、酸化は殆ど生じない。温度が約1100℃に達した後のII段階では、固溶していた酸素が一気に反応して Al_2O_3 (α -アルミナ)に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる。そして、このような急激な反応が収まった後のIII段階では反応は酸素の拡散律速で緩やかに進行するようになる。

[0012] このような酸化メカニズムから、窒化アルミニウムに緻密な酸化膜を施すには、窒化アルミニウムを窒素中で酸素を固溶させないで1100℃まで昇温し、その状態で雰囲気酸素を酸素に切替えて酸化させることが有効であり、そのような方法により窒化アルミニウム粉末の表面状態を殆ど変化させずに酸化被膜を形成できることが判明した(非特許文献2参照)。

特許文献1:特開2000-150752号公報

特許文献2:特開平9-232409号公報

特許文献3:特開平10-152384号公報

特許文献4:特開平6-116071号公報

特許文献5:特開昭62-123071号公報

特許文献6:特開昭62-252388号公報

非特許文献1:ペトラ クルーグ-ウェイス等,「パワーハイブリッド用窒化アルミニウム基板の直接接合銅メタライゼーション」,マテリアルズリサーチ学会シンポジウムプロシーディング,1985年,第40巻, p. 399-404 (Petra Kluge-Weiss and Jens

Gobrecht, "DIRECTRY BONDED COPPER METALLIZATION OF AlN SUBSTRATES FOR POWER HYBRIDS", Materials Research Society, Symp. Proc., vol.40, p.399-404, 1985)

非特許文献2: 福山博之ら, 2002年資源・素材学会, 講演予稿集, p.351-352 (2002年9月23日発行)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0013] 更に、前記本発明者等のメンバーは、粉末ではなく窒化アルミニウム成形体について前記の新しい酸化法、即ち、窒化アルミニウムの酸化反応が急激に開始される温度(反応開始温度)に達するまでは酸化性ガスを含まない雰囲気中で窒化アルミニウム成形体を加熱し、反応開始温度に達した時点ではじめて窒化アルミニウム成形体と酸化性ガスとを接触させて酸化させる方法(以下、単に新酸化法ともいう)を適用した場合にも前記したような特徴的なクラックがない酸化膜が得られ、そのような酸化膜を有する窒化アルミニウム成形体は耐水性や耐薬品性が高いことを確認している(特開2004-91319号公報)。
- [0014] このような優れた効果が得られるのは、従来の酸化法では昇温過程において酸素が窒化アルミニウム中に固溶し、基材温度が酸化反応の反応開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化層に前記したようなクラックが発生してしまうのに対し、上記の新酸化法では昇温中に酸素の固溶は起こらず、基材の酸化反応は反応開始温度に達し酸素と接触してから始まり、酸素の拡散律速で徐々に進行するので上記のようなクラックが発生しないためである。なお、この新酸化法で酸化膜を形成した場合、形成される膜厚が厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数(単位面積当たりのクラック数)も従来法におけるクラックのそれと比べてはるかに少ない。
- [0015] しかしながら、上記新酸化法で得られる“表面に酸化膜を有する窒化アルミニウム成形体”を冷却装置用部材や耐プラズマ性部材に適用するために各種試験を行なったところ、ヒートサイクル試験後に酸化膜の剥がれが起こる場合があることが明らか

となった。

本発明者等は、上記のような問題が起こる原因は、窒化アルミニウム成形体と酸化膜との界面に何らかの欠陥があるためではないかと考えた。つまり、窒化アルミニウム粉末の各粒子の表面に酸化膜を形成する場合と異なり、例えば基板のような成形体を酸化する場合には、連続した大きな面積を有する面上に全面に渡って酸化膜が形成されるため、ヒートサイクル試験を行うと両者の熱膨張係数の差に起因する歪により大きな応力が発生するようになる。このときに両者の界面近傍に欠陥が存在すると、その欠陥を起点として破壊が進行し、膜剥がれが起こるのではないかと考えた。そして、そのような欠陥を発生させることなく理想的に酸化膜形成ができればこのような問題の発生を防止することができるのではないかと考え、その方法について検討を行なった。

[0016] 即ち、本発明は、クラックを発生させることなく非酸化物セラミックス成形体の表面に良好に密着した酸化物層を形成する方法を提供し、より高性能化・高機能化された非酸化物セラミックス焼結体を提供することを目的とする。

また、本発明は冷却媒中のイオン化物除去の必要の無い冷却装置を提供することを目的とする。

[0017] さらに、本発明は、表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスにおいて、酸化物層の緻密性を向上させてプラズマに曝されても、セラミックス表面にパーティクルが発生せず、また、高い形状安定性を維持している優れた耐プラズマ性部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、前記の新酸化方法の改良することにより、窒化アルミニウム成形体の表面での理想的な酸化膜形成を可能にしようとして行った各種検討により得られた下記(1)～(3)に示す知見に基づきなされたものである。

即ち、本発明は、(1)大気中で昇温加熱し酸化膜を形成する従来酸化法や前記の新酸化法で得られた「表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス」を詳細に分析した結果、非酸化物セラミックスとの界面近傍の酸化物層に空隙が発生しているという知見、(2)前記新酸化法において、加熱処理前に窒化アルミニウム成形体を導入

した炉内を真空脱気するというディーガス(degas)処理をしてから超高純度不活性ガスを導入して加熱を開始することにより、窒化アルミニウム成形体や炉材から放出されるガスの影響を可及的に排除して窒化アルミニウム焼結体基板を加熱する際の雰囲気中に含まれる水分及び酸素の濃度を高度に制御し、かつ酸化反応初期における酸化性ガスの圧力を特定範囲に制御した場合には、得られる「表面に酸化膜を有する窒化アルミニウム成形体」は、その酸化膜に前記したような特徴的なクラックが見られないというマクロ構造的な特徴を有することに加えて、窒化アルミニウム成形体と酸化膜との界面近傍の領域に空隙が全く見られないというミクロ構造的な特徴を有するという知見、及び(3)このような現象は窒化アルミニウム成形体に限らず、窒化アルミニウム粉末は勿論、その他の窒化物セラミックスや炭化物セラミックス等の非酸化物系セラミックスの成形体や粉末においても適用され得るという知見に基づきなされたものである。

[0019] そして、上記のような課題の解決を目的とする本発明は、下記[1]～[10]の事項を要旨としている。

[1]非酸化物セラミックスの表面を酸化して表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスを製造する方法であって、

(1)非酸化物セラミックスを準備する工程、

(2)前記非酸化物セラミックスを炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックスおよび炉材に吸着もしくは収着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気とする工程、

(3)炉内の雰囲気を1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックスを当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する工程、

(4)前記工程(3)で加熱された非酸化物セラミックスと酸化性ガスとを接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成する工程を含み、

且つ前記工程(4)において前記非酸化物セラミックスと酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックスの温度が当該非酸化物セラミックスの酸

化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とすることを特徴とする方法。

[2] 金属または半金属の窒化物又は炭化物からなる非酸化物セラミックスの表面に、当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1〜100 μm の酸化物層が形成され、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックスと前記酸化物層の界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

[3] 分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l (nm) 及び w (nm) としたときに、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラックが、前記酸化物層の表面に実質的に存在しないことを特徴とする[2]に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

[4] 非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体からなり、酸化物層が実質的に多結晶 α -アルミナからなる[2]又は[3]に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

[5] 上記[1]に記載の方法で製造される表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。

[6] 発熱体と、[2]〜[5]の何れかに記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置。

[7] 上記[2]〜[5]の何れかに記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる耐プラズマ性部材。

[8] プラズマ生成機構を備えた半導体または液晶製造装置におけるチャンバー構成部材である[7]に記載の耐プラズマ性部材。

[9]ウェハ保持器である[8]に記載の耐プラズマ性部材。

[10]高周波導入用窓材である[9]に記載の耐プラズマ性部材。

発明の効果

- [0020] 本発明の方法によれば、窒化アルミニウムや窒化珪素等の窒化物系セラミックス、炭化珪素等の炭化物系セラミックスなどの非酸化物セラミックスの表面に非常に高品位な酸化膜を形成することができ、従来法(酸化性雰囲気中で昇温して酸化する方法)で酸化した場合と比べて酸化膜の形成によりもたらせる様々な効果、例えば耐水性や耐薬品性の向上、耐プラズマ性の向上、機械的強度の向上といった効果をより高いものとすることができる。また、本発明の方法で製造される「表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス」は、その酸化層が、従来法で形成された酸化膜で観測される分岐の多い特徴的なクラックを実質的に含まないばかりでなく非酸化物セラミックス基材との界面近傍に空隙が実質的に存在しないという構造的特徴を有するため、非酸化物セラミックス基材と酸化物層との密着強度が非常に高い。このため、上記したような様々な効果の信頼性や耐久性も高くすることができる。
- [0021] 本発明の冷却装置は、その冷却ジャケットが熱伝導性の高い非酸化物セラミックスから成っているにもかかわらず、その接液面が高品質の酸化物層で覆われているため、冷却媒として水や水性溶液を用いても非酸化物セラミックスが劣化することが無い。更に、酸化物層は下地の非酸化物セラミックスと強固に密着している。そのため、冷却媒に含まれるイオン化物の量を厳重に特に管理しなくても長期間安定に使用することができる。
- [0022] 本発明の耐プラズマ性部材は、窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスで形成されているにも拘わらず、表面には、幅が広く枝分かれの多いクラックは形成されおらず緻密性が高いため、ハロゲン系腐食性ガスなどのプラズマに曝されても劣化が生じ難い。すなわち、こうしたプラズマに曝された場合において、表面の腐食による劣化が大きく低減できる。したがって、部材が半導体や液晶の製造プロセスにおいて使用されるチャンバー構成部材であった場合においては、表面の腐蝕によるパーティクルの発生が抑制でき、ウェハの汚染防止に大きな効果が発揮される。
- [0023] また、さらに、腐食が進んだ時に引き起こされる、部材表面の形状変化も抑制でき、

例えば、上記チャンバー構成部材のウェハ保持器として使用した際には、ウェハ保持の確実性が長期間にわたって維持できる。

その他、表面に緻密な酸化物層が形成されているため、内部への熱伝導の均一性も改善され、放熱性状や温度分布の均一化にも有効である。更に、酸化物層は下地の非酸化物セラミックスと強固に密着しているため、たとえば使用環境の温度変化が大きいといった過酷な条件下で使用された場合でもその効果を長期間保つことができる。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム基板を加熱したときの反応率及びDTAの変化パターンを示すグラフである。
- [図2]本図は、特定クラックを説明するための図である。
- [図3]本図は、実施例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。
- [図4]本図は、図3のSEM写真のスケッチである。
- [図5]本図は、実施例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。
- [図6]本図は、図5のTEM写真のスケッチである。
- [図7]本図は、実施例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。
- [図8]本図は、図7のSEM写真のスケッチである。
- [図9]本図は、実施例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。
- [図10]本図は、図9のTEM写真のスケッチである。
- [図11]本図は、比較例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。
- [図12]本図は、図11のSEM写真のスケッチである。
- [図13]本図は、比較例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図14]本図は、図13のSEM写真のスケッチである。

[図15]本図は、比較例1で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図16]本図は、図15のTEM写真のスケッチである。

[図17]本図は、比較例2で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のTEM写真である。

[図18]本図は、図17のTEM写真のスケッチである。

[図19]本図は、本発明の代表的な冷却装置の冷却系統図である。

[図20]本図は、実施例8で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図21]本図は、図20のSEM写真のスケッチである。

[図22]本図は、実施例8で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図23]本図は、図22のTEM写真のスケッチである。

[図24]本図は、実施例8で得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタに対して、耐食試験IIを実施する際のプラズマ処理前の表面状態を示すSEM写真である。

[図25]本図は、上記図24の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタにおいて、プラズマ処理後の表面状態を示すSEM写真である。

[図26]本図は、表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタに対して、耐食試験IIを実施する際のプラズマ処理前の表面状態を示すSEM写真である。

[図27]本図は、上記図24の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタにおいて、プラズマ処理後の表面状態を示すSEM写真である。

[図28]本図は、実施例9で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図29]本図は、図28のSEM写真のスケッチである。

[図30]本図は、実施例9で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図31]本図は、図30のTEM写真のスケッチである。

[図32]本図は、比較例8で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図33]本図は、図32のSEM写真のスケッチである。

[図34]本図は、比較例9で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図35]本図は、図34のSEM写真のスケッチである。

[図36]本図は、比較例8で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図37]本図は、図36のTEM写真のスケッチである。

[図38]本図は、比較例9で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のTEM写真である。

[図39]本図は、図38のTEM写真のスケッチである。

符号の説明

- [0025] 1・・・分岐を有するクラック
2a〜2e・・・クラックユニット
1a〜1e・・・各クラックユニットの長さ
wa〜we・・・各クラックユニットの最大幅
(I)・・・発熱体冷却ユニット
(II)・・・冷却媒供給ユニット
100・・・冷却装置
A・・・基板
B・・・発熱体
C・・・冷却媒
D・・・冷却ジャケット
E・・・配管
F・・・タンク
G・・・ポンプ
H・・・熱交換器

発明を実施するための最良の形態

[0026] 本発明の製造方法では、先ず非酸化物セラミックス(以下、単に被処理セラミックスともいう)を準備する。

本発明において、酸化膜が形成される非酸化物セラミックス(被処理セラミックス)としては、金属又は半金属の窒化物又は炭化物で融点若しくは分解温度が酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物又は炭化物を使用することができる。本発明で好適に使用できる非酸化物セラミックスを具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム等の炭化物系セラミックスを挙げることができる。これらの中でも工業的有用性が高いという理由から窒化アルミニウム又は窒化珪素を使用するのが好適である。なお、本発明で使用する非酸化物セラミックスは、単結晶或いは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス層が混在するもの、さらには焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して非酸化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できる。また、その形状や大きさ等も特に限定されず、板状や異形等の任意の形状に加工された形成体、薄膜等が使用できる。本発明においては、有用性が高く、安価で入手も容易で、本発明の効果も高いという理由から、被処理セラミックスとしては、窒化アルミニウム或いは窒化珪素を予め任意の所定の形状に成形焼結させた焼結体を使用するのが好適である。

[0027] また、本発明により得られる酸化物層を有する非酸化物セラミックスを、冷却部材あるいは耐プラズマ性部材として用いる場合には、予め所定の形状に加工した被処理セラミックス焼結体を用いることが好ましいが、被処理セラミックスのブロック体に酸化膜を形成した後、所望の形状に加工してもよい。

たとえば、非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。また、非酸化物セラミックスが窒化珪素焼結体である場合には、窒化珪素粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素

及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。

[0028] 本発明において、被処理セラミックスには、表面の粗面化や研磨等の前処理を行うこともできる。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法による研磨等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物（例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物）の焼結助剤となるような物質或いはその前駆体物質を予め被処理セラミックスの表面に付着させておいてもよい。このような物質としては SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 Li_2O 等を挙げることができる。

[0029] 本発明の製法においては、上記被処理セラミックスを炉内に導入した後、炉内雰囲気気を、 1m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5mmol 以下とする（ディーガス（degas）処理という）。ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の非酸化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。この酸化性ガスは、雰囲気中に含まれるガスのほか、炉材に吸着または収着しているガスも含む。加熱時の雰囲気気を大気等の酸化性ガスを多く含む雰囲気とした場合には、加熱時に被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素が固溶してしまうためと思われるが、酸化反応時に前記したような特徴的なクラック、より具体的には「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l(\text{nm})$ 及び $w(\text{nm})$ としたときに、 w が 20nm 以上であり 500nm 以上であり且つ w/l が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」（以下、特定クラックともいう。）の発生が避けられない。加熱時の雰囲気気を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより、上記特定クラックの発生を抑止することができるが、不活性ガス中に含まれる酸化性ガスの合計濃度が $0.5\text{mmol}/\text{m}^3$ （ $0.00112\text{vol.}\%$ ）を超える場合には、酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍に空隙が形成されてしまい、非酸化物セラミックスと酸化物層との密着強度を高くすることができない。効果の観点から

、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガスの合計濃度、特に酸素及び水蒸気の合計濃度は $0.1\text{mmol}/\text{m}^3$ 以下、特に $0.01\text{mmol}/\text{m}^3$ 以下であるのが好適である。

[0030] ここで、加熱時の雰囲気とは炉内の実際の雰囲気を意味し、昇温・加熱時に炉壁や被処理物となる非酸化物セラミックスから放出されるガスの影響が加味されたものである。例えば高純度不活性ガスを流通させて昇温・加熱する場合においても、予めディーガス(degas)処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。この場合、加熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。なお、本発明において、加熱開始してから被処理セラミックスの温度がさほど高くない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも被処理セラミックスの温度が 100°C 以上、より好ましくは 200°C 以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度、特に酸素分子と水分子との合計濃度が上記した範囲となるように管理する必要がある。

[0031] 本発明の製造方法では、上記のディーガス処理に次いで、前記被処理セラミックスを 1m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5mmol 以下である雰囲気を保ちながら、被処理セラミックスの酸化開始温度より 300°C 低い温度以上の温度に加熱する(以下、該工程を加熱工程ともいう。)。このような雰囲気を保ちながら加熱する方法は特に限定されないが、ディーガス処理を行なった後に炉内を純度99.999%以上、より好ましくは99.9999%以上、最も好ましくは99.99995%以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に 100Pa 以下、好ましくは 40Pa 以下、最も好ましくは 20Pa 以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス処理の方法は、表面に吸着している若しくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法であれば特に限定されず、室温〜 100°C の範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが好適である。脱気時の減圧度(炉内の圧力)は特に限定されないが、 100Pa 以下、特に 20Pa 以下であるのが好適であり、 1Pa 以下とするのが最も好ましい。また、脱気と不活性ガス置換を複数回行うことが好ましい。

[0032] なお、本発明の製造方法においては、被処理セラミックスの酸化が開始されるまでは被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化反応開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度に加熱した場合には、系内(炉内)に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより(実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば10〜80℃/分、好ましくは30〜50℃/分で昇温しても)問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ被処理セラミックスに大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。加熱温度が被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃を超えて低い温度である場合、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素等の拡散を起すことなく被処理セラミックスを酸化開始温度に昇温するためには昇温速度を速くしなければならず、被処理セラミックスの形状によってはそのような速い昇温速度で昇温した場合には変形したりクラックが発生したりするという問題が生じる。用いる炉の性能や被処理物セラミックスの形状にもよるが、被処理セラミックスは前記雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より100℃低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度に加熱するのが好適である。ここで酸化開始温度とは、酸化性ガス雰囲気下で被処理セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下に酸素雰囲気中で被処理セラミックスを1〜100℃/分、好ましくは75℃/分の昇温速度で加熱したとき、被処理セラミックの酸化反応率が臨界的(critical)に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で被処理セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウムの大気圧下における酸化開始温度は、図1に示される様に1100℃である。

[0033] 本発明の製造方法では、上記のようにして1m³に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱された被処理セラミックスを酸素ガスと接触させた後、当該被処理セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該被処理セラミック

ス基材の表面を酸化して酸化物層を形成する(該工程を酸化工程ともいう。)

[0034] このとき、酸化物層と非酸化物セラミックスとの界面に気泡や空隙等の欠陥が発生しないようにするために、昇温中の雰囲気気を高度に制御することに加えて、被処理セラミックスを酸化性ガスと接触させる際に、接触を開始してから所定の期間(以下、接触初期期間ともいう。)の雰囲気制御を厳密に行なうことが重要である。即ち、本発明の製造方法においては、被処理セラミックスと酸化性ガスとの接触を開始し、前記非セラミックスの温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は、酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とする必要がある。より具体的には、酸化開始温度以上の温度で接触を開始した場合には、接触開始から2分以上が経過するまでの期間、酸化開始温度より低い温度で接触を開始した場合には接触を開始してから酸化開始温度に達するまでの期間と酸化開始温度に達してから2分以上が経過するまでの期間を加えた期間は、酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とする必要がある。但し、上記の接触初期期間を経過した後においては、酸化性ガスの圧力または分圧を、上記上限値を越えて高くしても界面に欠陥が発生することはない。おそらく、界面の構造は酸化反応開始初期に決定され、良好な状態で薄い酸化膜が形成された後は、その後の酸化膜の成長段階においても良好な界面状態が維持されるものと考えられる。

[0035] 接触初期期間の酸化性ガスの圧力又は分圧が上記範囲を越える場合には、酸化物層と非酸化物セラミックスとの界面に欠陥が発生し、両者の接合強度が低下し、例えばヒートサイクル試験を行なった場合に酸化物層が剥離することがある。界面における欠陥発生防止効果の観点から、被処理セラミックスと酸化性ガスとの接触を開始し、前記非セラミックスの温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を40kPa以下、特に30kPa以下とするのが好ましく、さらには酸化開始温度以上となってから少なくとも3分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を55kPa以下、特に50kPa以下とするのが好ましい。

[0036] 前記酸化工程において、所定の温度に加熱された被処理セラミックスを酸化性ガスと接触させる場合には、被処理セラミックスの温度をモニターし、その温度が所定の

温度に達したことを確認した後に炉内に所定の圧力の酸化性ガス或いは、酸化性ガスを不活性ガスで希釈した混合ガスであって酸化性ガスの分圧が所定値となるように調整されたガスをを導入し、これらガスの存在下で被処理セラミックスを酸化開始温度以上の温度で所定時間以上保持し、必要に応じて酸化性ガスの圧力又は分圧を高くすればよい。このとき、接触初期期間中における酸化性ガスの圧力又は分圧は一定であっても変動していてもよいが、界面における欠陥発生防止効果の観点から、その上限値を越えない範囲で時間の経過に伴って0Paから段階的又は連続的に高くして行くのが好適である。また、非処理セラミックスが複雑な形状を有し、その複雑な形状の表面を酸化処理したい場合には、非処理セラミックスと酸化性ガスの接触をよくするために酸化性ガス又は酸化性ガスを含むガス(以下酸化用ガスともいう。)の圧力を揺動させるのが好適である。

[0037] また、加熱工程において不活性ガスの流通下において加熱を行なった場合、不活性ガスの導入を停止し、替わりに酸化性ガスを導入しても炉内の雰囲気は直ちに酸化性ガスに置換されることはないので、導入する炉内のスペースやガスの流通状態を考慮して酸化性ガスの流量を制御することにより接触初期期間における酸化性ガスの分圧制御を行なうことも可能である。しかしながら、この場合には、ガスの導入箇所や炉内の構造によってガスの拡散は影響を受け、局所的に酸化性ガス分圧が高くなることがあるので注意が必要である。

[0038] 被処理セラミックスと酸化性ガスとの接触を開始する温度は被処理セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度であれば、良好な酸化物層を形成することができるが、より確実に良好な酸化物層が得られるという理由から、被処理セラミックスの酸化開始温度より100℃低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度であるのが好適である。

[0039] 上記酸化工程で被処理物セラミックスを酸化するために使用する酸化性ガス又は酸化性ガスを含むガス(酸化用ガス)としては、前記した酸化性ガスが特に制限なく使用できるが、得られる酸化物層に欠陥が少ないという観点から露点が-50℃以下のガスを使用するのが好適であり、-70℃以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度一酸化炭素ガス、超高純度

二酸化炭素ガス、これらの混合ガス、これら超高純度ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。

- [0040] 酸化用ガス中の酸化性ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から、接触初期期間経過後は、酸化用ガスとして酸素濃度が50vol. %以上、特に99vol. %以上のものを用いるのが好適である。

酸化工程においては、被処理セラミックスを酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より500℃高い温度以下、特に酸化開始温度より300℃高い温度以下とするのが好適である。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ1000～3000nmの α -アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るためには、通常0.5～50時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は被処理物セラミックスである非酸化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の酸化物からなるが、該酸化物層には被処理物セラミックスの種類に応じて窒素や炭素が固溶していてもよい。

- [0041] 上記酸化処理終了後は、酸化処理された非酸化物セラミックスを冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に非酸化物セラミックスや酸化物層が損傷ないように徐冷するのが好適である。

このような本発明の製造方法により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、非酸化物セラミックスと酸化物層の界面近傍の酸化物層に空隙若しくは気泡が実質的に存在せず非酸化物セラミックス層と酸化物層との密着強度が非常に高いという特徴を有する。本発明の製造方法により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスにおいて、その酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍における空隙若しくは気泡が実質的に存在しない領域(以下、空隙非存在領域ともいう。)は、界面からある厚さをもって酸化層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚によらず、20～100nmの厚さである。ここで空隙若しく

は気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率(該領域の全体に占める空隙の体積の割合)が5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が50〜100nm程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が5nm以下、好ましくは1nm以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、径が大きくなる傾向が見られる。

[0042] また、非酸化物セラミックスが非酸化物セラミックス焼結体である場合には、焼結体製造時に焼結助剤の結晶が表面に析出することがあることはよく知られた事実である。本発明の製造方法によりこのような焼結体を酸化した場合、焼結助剤の結晶と非酸化物セラミックス焼結体の粒界でも酸化反応が進行し、析出した焼結助剤結晶直下の非酸化物セラミックスも酸化される。しかもその部分の酸化物層と非酸化物セラミックス焼結体との界面には気泡や空隙のといった欠陥がみられない。このことは、非酸化物セラミックスの表面に少量の異物が存在する場合でも、酸化物層がその異物を包み込み異物による悪影響を受け難いということを示唆するものであり、本発明の方法はこの点でも価値がある。

[0043] 空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM写真において白い若しくは薄い色のゆがんだ楕円状(場合によっては多角形の形状に見えることもある)の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM観察を行なう場合の試料の厚さは50〜100nmの範囲で均一な厚さとする必要がある。このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。即ち、TEM観察用の試料作製に広く用いられている集束イオンビーム(FIB)装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅10〜20 μ m、縦50〜100nmの領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡(SIM)により可能である。一般的にSIMはFIB装置に付随しており、このS

IM観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM観察を行なう場合の試料の厚さを50〜100nmの範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

[0044] また、本発明の製造方法により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、表面に形成される酸化物層には前記したような特定クラック、即ち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l (nm)及び w (nm)としたときに、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴も有する。

[0045] 上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック1が図2に示される様な形状を有する場合、2a〜2eが各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて l 、 w 及び w/l を求めたとき、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上、好ましくは0.01以上となるクラックユニットが1つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック1は特定クラックとなる。また、 w/l が0.02以上、好ましくは0.01以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック1は特定クラックとはならない。このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野(半径30000nmの視野)10箇所、好ましくは50箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1視野当たりの平均で0.2以下、好ましくは0.1以下、最も好ましくは0.05以下であることを意味する。但し、下地の非酸化物セラミックスの形状を反映し、或いは酸化膜の成長の仕方によって酸化膜の表面に凹凸ができることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

[0046] 本発明の製法で得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、上記したような良好な酸化物層を有するため、酸化物層を形成することにより期待される効果を十分に発揮することが可能であり、耐プラズマ性部材や冷却装置の冷却部材など様々な用途に好適に使用できる。たとえば、0.1〜100 μ m、好適には1〜50 μ

mの酸化物層を有する窒化物セラミックス(特に窒化珪素)からなる、自動車エンジン部材等の構造材料は、従来酸化法により酸化膜を形成したものよりもより強度が高く、その耐久性も高いものとなる。さらに、本発明の製造方法で得られる表面に酸化物層を有する窒化物セラミックス粉末を用いてグリーン体を形成し、得られたグリーン体を焼成することにより得られる焼結体も従来酸化法で酸化膜を形成した窒化物セラミックス粉末を用いた場合よりも、その強度や耐水性が高いものとなる。

[0047] 本発明の冷却装置は、冷却ジャケットが、上記した酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる部材で構成されている他は従来の冷却装置(標準構成冷却装置)と特に変わる点はなく、発熱体と、非酸化物セラミックス部材からなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている。以下、図面を参照して本発明の冷却装置について説明する。

[0048] 図19に本発明の代表的な冷却装置100の冷却系統図を示す。図19に示される冷却装置は半導体素子や集積回路等の発熱体Bを冷却する発熱体冷却ユニット(I)と冷却媒供給ユニット(II)の2つのブロックからなる。発熱体冷却ユニット(I)では、基板A上に複数の発熱体Bが搭載されており、この発熱体B上には、冷却媒C(例えば水)の供給を受けて発熱体Bを冷却する冷却ジャケットDが設けられている。該ジャケットDは発熱体Bと熱的に接触すると共にその内部に冷却媒Cが通過する流路(空洞)が設けられている。冷却媒としては通常の冷却装置で冷却媒として使用されている液体が特に制限無く使用できるが、管理の容易さから水又は水と水溶性有機溶媒の混合液を使用するのが好適である。水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、エタノール等が好適に使用できる。

[0049] 冷却媒供給ユニット(II)は、冷却ジャケットDに発熱体を冷却するための冷却媒Cを供給するための手段として機能し、タンクF、ポンプG等の冷却媒移送手段及び熱交換器Hを有している。発熱体冷却ユニット(I)と冷却媒供給ユニット(II)は配管Eにより接続されている。冷却媒Cは、冷却媒供給ユニット(II)においてタンクFから出た後、ポンプGで加圧され、発熱体冷却ユニット(I)に送られる。さらに伝熱性媒体Cは、冷

却ジャケットDにおいて発熱体Bを冷却した後に、冷却媒供給ユニット(II)に戻り、熱交換器Hにより再度冷却される。なお、図19では熱交換器HはジャケットDからタンクFに戻るラインの途中に設置したが、その設置位置は特に限定されない。また、図示しないが、熱交換器HとタンクFとは一体となったものであってもよい。更に、熱交換器が十分な冷却能力を有するのであれば、タンクFを設ける必要は特に無い。

[0050] 本発明の冷却装置においては、冷却ジャケットが冷却媒との接触により劣化することが無いので、発熱体冷却ユニット(II)に冷却媒中のイオンを除去するための装置を設置する必要は特に無いが、長期間使用すると冷却媒の変質により冷却効率が低下することがあるので、冷却媒の状態を一定の範囲に保つための手段を有するのが好適である。このような手段としては、定期的に或いは連続的に冷却媒の一部または全部を新しい冷却媒に入れ替える手段、または定期的に或いは連続的に冷却媒の一部または全部を精製する手段等が挙げられる。

[0051] 本発明の冷却装置の最大の特徴は、前記冷却ジャケットを本発明に係る酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる部材で構成した点にある。本発明に係る酸化物層を有する非酸化物セラミックスの酸化物層は欠陥が少ない高品位なものであり、下地の非酸化物セラミックスと水等の冷却媒との接触を遮断し該非酸化物セラミックスを有効に保護する。しかも、非酸化物セラミックスと酸化物層との界面には欠陥がないため、耐ヒートサイクル性が高く、冷却装置の稼動・停止を繰り返してもその性能が低下することがない。該酸化物層の厚さは特に限定されないが、基材保護効果及び熱伝導性の観点から0.1〜100 μm 、特に0.5〜50 μm 、さらには0.8〜10 μm であるのが好適である。

[0052] 次に本発明に係る耐プラズマ性部材について説明する。本発明の耐プラズマ性部材は、上記した酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる。耐プラズマ性部材は、少なくとも一部の面がプラズマに曝される環境で使用される部材であれば制限なく適用でき、該酸化物層が形成された面を上記プラズマに曝される面として使用される。プラズマを生成させる気体としては、酸素、アルゴン、窒素、ヘリウム等の公知のものが制限なく採用できる。具体的には、プラズマ重合装置、プラズマ溶射装置、プラズマエッチング装置等のチャンバー内にマイクロ波、ミリ波等の10MHz〜300GHz

、特に1〜100GHzの高周波を導入してプラズマを生成させる装置のチャンバー構成部材として使用される。

[0053] 好適には、半導体や液晶の製造プロセスにおける、半導体ウェハや液晶用ガラス基板などのウェハに薄膜を形成したり、エッチング加工を施したりする工程で使用される、プラズマ生成機構を備えた製造装置のチャンバー構成部材であるのが好ましい。これらの装置では、プラズマは、通常、ハロゲン系腐食性ガスの存在下で生成せられるため、上記プラズマに曝されることによるチャンバー構成部材の劣化の問題は大きく促進され、腐食による部材表面でのパーティクルの発生や、さらに腐食が進んだ時の形状変化が激しく生じるため、本発明の効果がより顕著に発揮される。

[0054] こうしたプラズマ生成機構を備えた半導体または液晶製造装置におけるチャンバー構成部材の中でも、ウェハを保持するためにサセプタや静電チャックなどのウェハ保持器に適用するのが特に好ましい。ここで、サセプタは、円盤状をした基体からなり、上記基体の保持面にウェハを載置するとともに、リング状をしたクランプリングでもってウェハの周縁部を押さえ付けて保持するようにしたものであり、また、静電チャックは、円盤状をした基体の内部に電極を埋設したもので、上記基体の保持面にウェハを載置し、ウェハと電極との間に電圧を印加することで、ウェハを保持面上に静電吸着させて保持するようにしたものである。

[0055] また、上記チャンバー構成部材としては、プラズマを生成させるための高周波導入用窓材も、該部材はプラズマの影響を特に受けやすいため好適である。その他、上記チャンバー構成部材としては、高周波結合アンテナ、チャンバー内の監視窓、チャンバー内の内壁材等としても良好に使用できる。

なお、本発明に係る耐プラズマ性部材においても、非酸化物セラミックスと酸化物層との界面には欠陥がないため、その優れた効果が長期間持続する。

[0056] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.05 μ m以下である窒化アルミニウム焼結体基板(株式会社トクヤマ製SH15)を内径75mm

、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、窒素ガス(純度99.99995%、露点 -80°C)で復圧置換し、流速2(l/分)の窒素流通下で 1200°C まで昇温した(昇温速度: $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、次いで酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)を流速1(l/分)で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。

[0057] 昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A、検出器:TCD、カラム:ジーエルサイエンス株式会社製SUS3 $\phi\times 2\text{m}$ 、充填剤モレキュラーシーブ13X-S 60/80)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。また、窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれて減少した。窒素のピークの減衰パターン及び別途作成した校正曲線(キャリブレーションカーブ)から酸素を導入し始めてから2分後及び3分後の試料近傍における酸素ガスの分圧を求めたところ、2分後の分圧は28kPaであり、3分後の分圧は47kPaであった。

[0058] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。各種分析の詳細を以下に示す。

〔XRDによる反応生成物の同定〕

該試料についてX線回折装置(理学電機株式会社製X線回折装置RINT1200)を用いてXRD測定を行ったところ、その回折パターンから該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射X線Cu-K α 線、管電圧40kV、管電流40mA、受光スリット0.15mm、モノクロ受光スリット0.60mmで行った。

[0059] 〔SEMによる表面観察〕

該試料をダイヤモンドカッターにて5mm×5mmに切断した後、酸化面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置（日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置JUC-5000）を用いてPtコーティングし、FE-SEM（日本電子株式会社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡JSM-6400）にて該試料表面の観察を行った。観察は加速電圧15kV、プローブ電流 5×10^{-11} A、エミッション電流8 μ A、倍率10,000倍で行い、任意の視野を50視野観察し、同箇所を写真撮影した。典型的な写真を図3に、そのイラストを図4に示す。図3に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。なお、任意の視野（半径30000nmの視野）50箇所の何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、試料の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その厚さは平均で900nmであった。

[0060] [TEMによる酸化物層の断面観察]

FEI社製電界放射型透過型電子顕微鏡（TECNAI F20）にて、加速電圧200kV、スポットサイズ1、Gun Lens1、対物絞り100 μ mで観察した。観察倍率は50000倍にて酸化物層と窒化物セラミックの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。典型的な写真を図5に、そのイラストを図6に示す。図5に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡（若しくは空隙）が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ48nmの「気泡が実質的に存在しない領域（層）」が確認された。なお、試料の作成は以下に示す方法で行なった。

[0061] [TEMによる酸化膜の断面観察のための試料作製]

株式会社ディスコ製ダイシング装置（DAD320）を用いて試料を試料表面から見て横1mm、縦50 μ mの直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置（SMI2200）にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て30kVで行った。走査型イオン顕微鏡（SIM）で直方体状の試料表面を観察しながら、縦50 μ mを70nmになるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は20 μ mとした。研削する深さは、試料断面のSIM観察で酸化物層全体と窒化物セラミックの一部（約1 μ m）が観察できる深さに設定した。

[0062] [耐アルカリ性試験]

上記で作成した試料を、所定のサイズに切断し、酸化層の一部が露出するようにフッ素樹脂製のシールテープで覆い(露出面積 $S=10\text{mm}\times 10\text{mm}=100\text{mm}^2=100\times 10^{-6}\text{m}^2$)、露出部以外は液に触れないようにして 30°C の5%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸漬し(以下、アルカリ浸漬試験という)、浸漬前後の乾燥重量を測定したところ、浸漬前の乾燥重量を W_b は $1376(\text{mg})$ であり、浸漬後の乾燥重量を W_a は $1375(\text{mg})$ であった。これらの値に基づいて計算される“浸漬による単位面積当たりの乾燥重量の減少量”(単に重量減少ともいう)は $20(\text{g}/\text{m}^2)$ であった。

[0063] なお、参照実験として表面酸化処理を施していない窒化アルミニウム基板について同様の試験を行なったところ、重量減少は $113(\text{g}/\text{m}^2)$ であった。

[ヒートサイクル試験後のテープピール試験]

上記アルカリ浸漬試験を行なった試料をエスベック株式会社製の耐熱衝撃性試験機TSV-40Sにて $-50^{\circ}\text{C}\rightarrow 125^{\circ}\text{C}\rightarrow -50^{\circ}\text{C}$ (暴露時間:10分)のサイクルを1サイクルとする試験(以下、ヒートサイクル試験という)を1000サイクル行った。その後、試験後の基板の酸化物層上にサーキットテープ(寺岡製作所製PTC647)を $18\text{mm}\times 30\text{mm}$ 貼付けた後、垂直方向へ剥がす試験(以下、テープピール試験という)を行い、テープと基板の剥離面を実体顕微鏡(オリンパス株式会社製SZ-40)にて40倍に拡大して観察したところ、試料組織の脱落は認められなかった。

[0064] 実施例2

長さ 50.8mm 、幅 50.8mm 、厚さ 0.635mm の板状で、表面粗さ R_a が $0.05\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同装置を用い、保持時間を10時間に変更する以外は全て実施例1と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た。得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。また、SEMによる表面観察結果を図7(写真)および図8(図7のイラスト)に、TEMによる酸化物層の断面観察結果を図9(写真)および図10(図9のイラスト)に示す。図7に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察

されなかった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、図9に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ60nmの「気泡が実質的に存在しない領域(層)」が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で3600nmであった。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における基板の重量減少は $10\text{ (g/m}^2\text{)}$ であり、テープピール試験では試料組織の脱落は認められなかった。

[0065] 実施例3

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ条件で1200℃まで昇温した。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに窒素ガス(純度99.99995%、露点-80℃)と酸素ガス(純度99.999%、露点-80℃)を酸素ガス分圧が10kPaとなるように混合した酸化性ガスを流速1(l/分)で流通させ、そのまま50時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C/分}$)。

[0066] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。SEMによる表面観察では、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。TEMによる表面観察では、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ53nmの「気泡が実質的に存在しない領域(層)」が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で800nmであった。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果

、アルカリ浸漬試験における基板の重量減少は $20\text{ (g/m}^2\text{)}$ であり、テープピール試験では試料組織の脱落は認められなかった。

[0067] 実施例4

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ条件で 1200°C まで昇温した。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに窒素ガス(純度99.99995%、露点 -80°C)と酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)を酸素ガス分圧が10kPaとなるように混合した酸化性ガスを流速 1 (l/分) で流通させながら10分間保持し、さらに酸素ガス分圧を段階的に50kPaまで引き上げて、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度 3.3°C/分)。

[0068] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。SEMによる表面観察では、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。TEMによる表面観察では、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ47nmの「気泡が実質的に存在しない領域(層)」が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で2500nmであった。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における基板の重量減少は $20\text{ (g/m}^2\text{)}$ であり、テープピール試験では試料組織の脱落は認められなかった。

[0069] 実施例5

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置

を用い、実施例1と同じ条件で1200℃まで昇温した。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに窒素ガス(純度99.99995%、露点-80℃)と酸素ガス(純度99.999%、露点-80℃)を酸素ガス分圧が10kPaとなるように混合した酸化性ガスを流速1(l/分)で流通させながら10分間保持し、その後は純酸素ガスに切り替えてそのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度3.3℃/分)。

[0070] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の間折パターンから該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。SEMによる表面観察では、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。TEMによる表面観察では、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ49nmの「気泡が実質的に存在しない領域(層)」が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で3200nmであった。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における基板の重量減少は10(g/m²)であり、テープピール試験では試料組織の脱落は認められなかった。

[0071] 実施例7

長さ25.4mm、幅25.4mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが0.1 μ m以下である窒化珪素基板(電気化学工業株式会社製デンカSNプレート)を実施例1と同装置を用い1400℃にて24時間酸化し、本発明の表面酸化窒化珪素基板を得た。このとき、昇温開始と同時に炉から排出されるガスを実施例1と同装置を用いガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検

出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

[0072] 得られた表面酸化窒化珪素基板(試料)について、実施例1と同装置、同測定条件でXRD測定を行ったところ、その回折パターンから該試料の酸化物層はクリストバライトであることが確認された。また該試料表面を実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化層であることが判明した。さらに実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、窒化珪素界面と酸化物層との界面近傍に約40nmの厚さの空隙非存在領域が存在することが判明した。

[0073] 比較例1及び2(従来酸化の例)

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが $0.05\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、流速2(l/分)のdry-air流通下で1200℃まで昇温した(昇温速度:3.3℃/分)。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してからそのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3℃/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例1)。また、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例1と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例2)。

[0074] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは比較例1の試料が平均で1500nmであり、比較例2の試料が平均で18000nmであった。また、比較例1の試料のSEMによる表面観察結果を図11(写真)および図12(図11のイラスト)に、比較例2の試料のSEMによる表面観察結果を図13(写真)および図14(図13のイラスト)に示す。また、図11および図13に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆

起による筋状の模様他に特定クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きな w/l を示すクラックユニットにおける w 、 l 及び w/l は、比較例1の試料では $w=120\text{nm}$ 、 $l=880\text{nm}$ 、 $w/l=0.14$ であり、比較例2の試料では $w=140\text{nm}$ 、 $l=760\text{nm}$ 、 $w/l=0.18$ であった。また、任意の視野(半径 30000nm の視野)50箇所について同様の観察をしたところ、比較例1については合計35個、比較例2については合計38個の特定クラックが観測された。また、比較例1の試料のTEMによる表面観察結果を図15(写真)および図16(図15のイラスト)に、比較例2の試料のTEMによる表面観察結果を図17(写真)および図18(図17のイラスト)に示す。図15及び17に示される様に、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1及び2とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。

[0075] また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における試料の重量減少は比較例1で $103(\text{g}/\text{m}^2)$ 、比較例2で $85(\text{g}/\text{m}^2)$ であり、テープピール試験では何れの場合も試料組織の脱落が認められた。

比較例3(ディーガス処理なしの新酸化法の例)

長さ 50.8mm 、幅 50.8mm 、厚さ 0.635mm の板状で、表面粗さ R_a が $0.05\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を内径 75mm 、長さ 1100mm のムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉(株式外会社モトヤマ製スーパーバーン改造型)内に導入し、流速 $2(\text{l}/\text{分})$ の窒素ガス(純度 99.99995% 、露点 -80°C)、窒素流通下で 1200°C まで昇温した(昇温速度: $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$)。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス(純度 99.999% 、露点 -80°C)を流速 $1(\text{l}/\text{分})$ で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(降温速度 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$)。

[0076] 昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時に

は窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、基板温度が300℃に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が $1.2\text{mmol}/\text{m}^3$ (0.0027vol. %)であり、水が $1.0\text{mmol}/\text{m}^3$ (0.0022vol. %)であった。両方の和が $0.5\text{mmol}/\text{m}^3$ を超えたことで酸化物層の下地との界面近傍に気泡(若しくは空隙)が発生したものと考えられる。また、酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

[0077] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、試料表面SEM観察を行ったところ、特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。すなわち、窒化アルミニウム層との界面から20nm以下の厚さの領域における酸化物層の気泡率は10%であった。

[0078] また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における試料の重量減少は $30(\text{g}/\text{m}^2)$ であり、テープピール試験では試料組織の脱落が認められた。

比較例4(ディーガス処理なしで、且つ接触初期期間の酸素分圧が本発明の規定の範囲外である新酸化法の例)

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが $0.05\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、ディーガス処理を行なうことなく流速2(l/分)の窒素ガス(純度99.99995%、露点-80℃)流通下で1200℃まで昇温した(昇温速度:3.3℃/分)。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、炉内をロータ

リー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)で大気圧まで急激に復圧置換し、流速2(l/分)で流通させ、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た。

[0079] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは平均で3500nmであった。SEMによる表面観察より、酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックではないクラックが観察された。また、試料のTEMによる断面観察より、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1、2及び3とは異なり、気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における試料の重量減少は $60(\text{g}/\text{m}^2)$ であり、テープピール試験では試料組織の脱落が認められた。

[0080] 比較例5及び6(接触初期期間の酸素分圧が本発明の規定の範囲外である新酸化法の例)

長さ50.8mm、幅50.8mm、厚さ0.635mmの板状で、表面粗さRaが $0.05\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ条件で 1200°C まで昇温した。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、炉内を再びロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)で大気圧まで急激に復圧置換し、流速2(l/分)で流通させ、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(実施例5)。また、復圧を窒素ガス(純度99.99995%、露点 -80°C)と酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)を酸素ガス分圧が50kPaとなるように混合した酸化性ガスで行う他は比較例5と全て同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例6)。

[0081] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の間折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは比較例5の試料が平均で3100nmであり、比較例6の試料が平均で2800nmであった。SEMによる表面観察より、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックではないクラックが観察された。また、試料のTEMによる断面観察より、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1、2及び3とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験にける試料の重量減少は比較例5で50(g/m²)、比較例6で40(g/m²)であった。さらに、テープピール試験では試料組織の脱落が認められた。

[0082] 実施例8

窒化アルミニウム粉末((株)トクヤマ製、Hグレード)100重量部、焼結助剤として酸化イットリウム微粉末5重量部及び有機バインダーとしてアクリル酸メチルエステル4重量部より成る組成物を圧力500kg/cm²で1軸プレス成形することにより、直径360mm、厚み16mmのグリーン体を得た。

[0083] このように得られたグリーン体を脱脂して有機バインダーを除去した後、窒化ホウ素製の密閉型焼成容器に入れ、窒素雰囲気中、1850℃の条件で焼成して、相対密度98%以上、177W/m・Kの緻密な窒化アルミニウム焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は、理学電機(株)製の熱定数測定装置PS-7を使用して、レーザーフラッシュ法により測定した。厚み補正は検量線により行った。

[0084] 得られた窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160mm、厚み5mm、ウェハ搭載面の表面粗さがRa=0.05 μ m以下、その他の加工面の粗さがRa=0.8 μ mであり、周縁に3ヶのピン穴が形成された円形の窒化アルミニウム製サセプタ(ウェハ保持器)を得た。

このサセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする

高温雰囲気炉内に、ウェハ搭載面を上に向けて導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、窒素ガス(純度99.99995%、露点 -80°C)で復圧置換し、流速2(l/分)の窒素流通下で 1200°C まで昇温した(昇温速度: $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。基板付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、次いで酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)を流速1(l/分)で流通させ、そのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度 $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$)、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

[0085] 昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A、検出器:TCD、カラム:ジューエルサイエンス株式会社製SUS3 $\phi\times 2\text{m}$ 、充填剤モレキュラーシーブ13X-S 60/80)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。また、窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれて減少した。窒素のピークの減衰パターン及び別途作成した校正曲線(キャリブレーションカーブ)から酸素を導入し始めてから2分後及び3分後の試料近傍における酸素ガスの分圧を求めたところ、2分後の分圧は22kPaであり、3分後の分圧は39kPaであった。

[0086] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。

図20に典型的なSEM写真を示し、そのイラストを図21に示す。図20に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。なお、他の何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、試料の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その厚さは平均で1000nmであった。

[0087] 図22に酸化物層と窒化物セラミックの界面付近の典型的な写真を示し、そのイラストを図23に示す。図22に示されるように、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙

)が観察されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ43nmの気泡が実質的に存在しない領域(層)が確認された。

また、上記表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を以下の試験I及びIIにより評価した。

[0088] 〔試料のウェハ搭載面の耐食性試験I〕

サセプタを10mm角に切り出し、ウェハ搭載面を上向きにして、プラズマリアクター装置内の電極に載せた。そして、装置内に塩素ガスとアルゴンガスの1:1混合ガスを流し、チャンバー内を20mTorrの圧力に保持して、100Wの電力で高周波プラズマを発生させ、1時間エッチングした。処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m/hr}$ 以下であった。

[0089] さらに、上記耐食性試験後、試料のプラズマに曝された表面状態について、SEMにより観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されず良好であった。

〔試料のウェハ搭載面の耐食性試験II(過酷条件)〕

サセプタを10mm角に切り出し、ウェハ搭載面を上向きにして、その半面をカプトンテープでマスキングして、プラズマリアクター装置内の電極に載せた。そして、装置内に塩素ガスとアルゴンガスの20:1混合ガスを流し、チャンバー内を560mTorrの圧力に保持して、114Wの電力で高周波プラズマを発生させ、5分間エッチングした。処理後において、ウェハ搭載面のカプトンテープを剥がし、マスキングされていた面とエッチングされた面の高低差を測定したところ $0.25\mu\text{m}$ であった。

[0090] また、上記サセプタのエッチングされた面の任意の視野($40\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$)について、電子顕微鏡(日立走査電子顕微鏡S-2150)を用いて表面状態を観察し、カプトンテープでマスキングした部分、すなわち、プラズマ処理前の表面とプラズマに暴露された表面の状態を比較した。観察は、加速電圧25kV、エミッション電流 $90\mu\text{A}$ 、倍率3000倍でおこなった。プラズマ処理前の表面状態の写真を図24、プラズマ処理後の表面状態の写真を図25として示した。また、対象として、本実施例と同じ方法で製造した窒化アルミニウム焼結体を加工したものではあるが、表面酸化は行っていない表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタについて、同様のプラズマ処理試験の前後における各表面状態のSEM観察を行った。該表面に酸化層を有し

ない窒化アルミニウム製サセプタのプラズマ処理前の表面状態の写真を図26、プラズマ処理後の表面状態の写真を図27として示した。

[0091] 図24～27の写真の対比から明らかなように、まず、表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタ(対象試料)では、プラズマ処理により、内部の窒化アルミニウムの粒界が観察できるまでに、その表面が大きく侵食されていた。これに対して、本実施例で得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタでは、プラズマ処理を受けても、酸化物層表面に存在していた隆起したスジ状模様が消失し表面の平滑性が増してはいるものの、窒化アルミニウムの下地は該酸化物層により良好に保護された状態が維持されていた。

[0092] 実施例9

実施例8の窒化アルミニウム製サセプタを、実施例8と同じ装置を用い、保持時間を10時間に変更する以外は全て実施例8と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから、該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。また、SEMによる表面観察結果を図28(写真)および図29(図28のイラスト)に、TEMによる酸化物層の断面観察結果を図30(写真)および図31(図30のイラスト)に示す。図28に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様他、特定クラックに該当しない軽微なクラック(枝分かれのない幅の細いクラック)が観察された。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、上記したような特定クラックに該当しない軽微なクラックが観察された領域はごく一部に止まり、何れの視野においても特定クラックは観察されなかった。また、図30に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ75nmの気泡が実質的に存在しない領域(層)が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で3200nmであった。

[0093] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施

例8と同じ方法で評価した。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m/hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、試料のプラズマに曝された表面状態について、SEMにより観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されず良好であった。

- [0094] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスクングされていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例8と同様に良好なものであった。

実施例10

窒化アルミニウム粉末((株)トクヤマ製、Hグレード)100重量部、及び有機バインダーとしてアクリル酸メチルエステル4重量部より成る組成物を圧力 500kg/cm^2 で1軸プレス成形することにより、直径360mm、厚み16mmのグリーン体を得た。

- [0095] このように得られたグリーン体を脱脂して有機バインダーを除去した後、窒化ホウ素製の密閉型焼成容器に入れ、窒素雰囲気中、 1875°C の条件で焼成して、相対密度98%以上、熱伝導率が $90\text{W/m}\cdot\text{K}$ の緻密な窒化アルミニウム焼結体を得た。

得られた窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160mm、厚み5mm、ウェハ搭載面の表面粗さが $R_a=0.05\mu\text{m}$ 以下、その他の加工面の粗さが $R_a=0.8\mu\text{m}$ である実施例4と同様の形状の窒化アルミニウム製サセプタ(ウェハ保持器)を得た。

- [0096] この窒化アルミニウム製サセプタを実施例8と同じ装置を用い、実施例8と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。

- [0097] その結果、XRD測定の回折パターンから、該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。また該試料表面を実施例8と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料について表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに実施例4と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料酸化物層の断面TEM観察を行っ

たところ、窒化アルミニウム界面と酸化物層との界面近傍に約50nmの厚さの空隙非存在領域が存在することが判明した。

- [0098] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施例8と同じ方法で評価した。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2 \mu\text{m/hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されなかった。

- [0099] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マス킹されていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25 \mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例8と同様に良好なものであった。

実施例11

実施例8の窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160mm、厚み5mm、両平面の表面粗さが $R_a=0.05 \mu\text{m}$ 以下、その他の加工面の粗さが $R_a=0.8 \mu\text{m}$ である円形の窒化アルミニウム製高周波導入用窓材を得た。

- [0100] この窒化アルミニウム製高周波導入用窓材を実施例8と同じ装置を用い、チャンバー内面側表面を上に向けて炉内に固定して、実施例8と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓材を得た。得られた表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓(試料)のチャンバー内面側表面について、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。

- [0101] その結果、XRD測定の回折パターンから、該試料の酸化物層は α -アルミナであることが確認された。また該試料表面を実施例8と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料表面SEM観察を行ったところ、特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに実施例4と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、窒化アルミニウム界面と酸化物層との界面近傍に約55nmの厚さの空隙非存在領域が存在することが判明した。

[0102] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓材の耐食性を実施例8に準じた方法で評価した。なお、試験I及びIIにおいて、上記窓材は、使用時にプラズマに曝される面を上向きにしてプラズマリアクター装置内の電極に載せて試験を行った。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m/hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されなかった。

[0103] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マス킹されていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例8と同様に良好なものであった。

比較例7(ディーガス処理なしの新酸化法の例)

実施例8で使用したものと同様の窒化アルミニウム製サセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に、ウェハ搭載面を上に向けて導入し、流速2(l/分)の窒素ガス(純度99.99995%、露点 -80°C)、窒素流通下で 1200°C まで昇温した(昇温速度: 3.3°C/分)。サセプタ付近温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、次いで酸素ガス(純度99.999%、露点 -80°C)を流速1(l/分)で流通させ、そのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度 3.3°C/分)、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

[0104] 昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、サセプタ温度が 1000°C に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が 1.2mmol/m^3 ($0.0027\text{vol.}\%$)であり、水が 1.0mmol/m^3 ($0.0022\text{vol.}\%$)であった。両方の和が 0.5mmol/m^3 を超えることで酸化物層の下地との界面近傍に気泡(若しくは空隙)が発生すると考えられた。

[0105] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、

実施例4と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定 of 回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、試料表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。

[0106] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施例8と同じ方法で評価した。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m/hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、僅かながら酸化物層の部分的な脱落が観察された。

[0107] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マス킹されていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例8と同様に良好なものであった。

比較例8および9

実施例8で使用したものと同様の窒化アルミニウム製サセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に導入し、流速2(1/分)のdry-air流通下で 1200°C まで昇温した(昇温速度: 3.3°C/分)。サセプタ付近温度が 1200°C に達したのを確認してからそのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度 3.3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た(比較例8)。また、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例8と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た(比較例9)。

[0108] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、実施例8と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定 of 回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは

比較例8の試料が平均で1400nmであり、比較例9の試料が平均で16000nmであった。

[0109] また、比較例8の試料のSEMによる表面観察結果を図32(写真)および図33(図32のイラスト)に、比較例9の試料のSEMによる表面観察結果を図34(写真)および図35(図34のイラスト)に示す。また、図32および図34に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きな w/l を示すクラックユニットにおける w 、 l 及び w/l は、比較例8の試料では $w=120\text{nm}$ 、 $l=2800\text{nm}$ 、 $w/l=0.04$ であり、比較例9の試料では $w=150\text{nm}$ 、 $l=3500\text{nm}$ 、 $w/l=0.04$ であった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、比較例8については合計33個、比較例9については合計36個の特定クラックが観察された。

[0110] また、比較例8の試料のTEMによる断面観察結果を図36(写真)および図37(図36のイラスト)に、比較例9の試料のTEMによる断面観察結果を図38(写真)および図39(図38のイラスト)に示す。図36及び38に示される様に、何れの酸化物層においても楕円状の気泡(若しくは空隙)が観察された。そして、実施例8とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。

[0111] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を実施例8と同じ方法で評価した。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は、比較例8が $0.6\mu\text{m/hr}$ 、比較例9が $1\mu\text{m/hr}$ であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、比較例8および比較例9共に酸化物層に部分的な脱落が観察された。

[0112] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスキングされていた面とエッチングされた面の高低差は、比較例8が $0.36\mu\text{m}$ であり、比較例9が $0.40\mu\text{m}$ であった。

産業上の利用の可能性

[0113] 本発明の方法によれば、窒化アルミニウムや窒化珪素等の窒化物系セラミックス、

炭化珪素等の炭化物系セラミックスなどの非酸化物セラミックス焼結体の表面に非常に高品位な酸化膜を形成することができ、従来法で酸化した場合と比べて酸化膜の形成によりもたらせる様々な効果、例えば耐水性や耐薬品性の向上、耐プラズマ性の向上、機械的強度の向上といった効果をより高いものとすることができ、更にその信頼性や耐久性も高くすることができる。特に、本発明の方法で製造される「表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス焼結体」は、その酸化層が、従来法で形成された酸化膜で観測される分岐の多い特徴的なクラックを実質的に含まないばかりでなく非酸化物セラミックス基材との界面近傍に空隙が実質的に存在しないという構造的特徴を有するため、非酸化物セラミックス基材と酸化物層との密着強度が非常に高い。このため、上記したような様々な効果の信頼性や耐久性も高くすることができる。

[0114] 本発明の冷却装置は、その冷却ジャケットが熱伝導性の高い非酸化物セラミックスから成っているにもかかわらず、その接液面が高品質の酸化物層で覆われているため、冷却媒として水や水性溶液を用いても非酸化物セラミックスが劣化することが無い。更に、酸化物層は下地の非酸化物セラミックスと強固に密着している。そのため、冷却媒に含まれるイオン化物の量を厳重に特に管理しなくても長期間安定に使用することができる。

[0115] 本発明の耐プラズマ性部材は、窒化アルミニウム等の非酸化物セラミックスで形成されているにも関わらず、表面には、幅が広く枝分かれの多いクラックは形成されおらず緻密性が高いため、ハロゲン系腐食性ガスなどのプラズマに曝されても劣化が生じ難い。すなわち、こうしたプラズマに曝された場合において、表面の腐食による劣化が大きく低減できる。したがって、部材が半導体や液晶の製造プロセスにおいて使用されるチャンバー構成部材であった場合においては、表面の腐蝕によるパーティクルの発生が抑制でき、ウェハの汚染防止に大きな効果が発揮される。

[0116] また、さらに、腐食が進んだ時に引き起こされる、部材表面の形状変化も抑制でき、例えば、上記チャンバー構成部材のウェハ保持器として使用した際には、ウェハ保持の確実性が長期間にわたって維持できる。

その他、表面に緻密な酸化物層が形成されているため、内部への熱伝導の均一性

も改善され、放熱性状や温度分布の均一化にも有効である。更に、酸化物層は下地の非酸化物セラミックスと強固に密着しているため、たとえば使用環境の温度変化が大きいといった過酷な条件下で使用された場合でもその効果を長期間保つことができる。

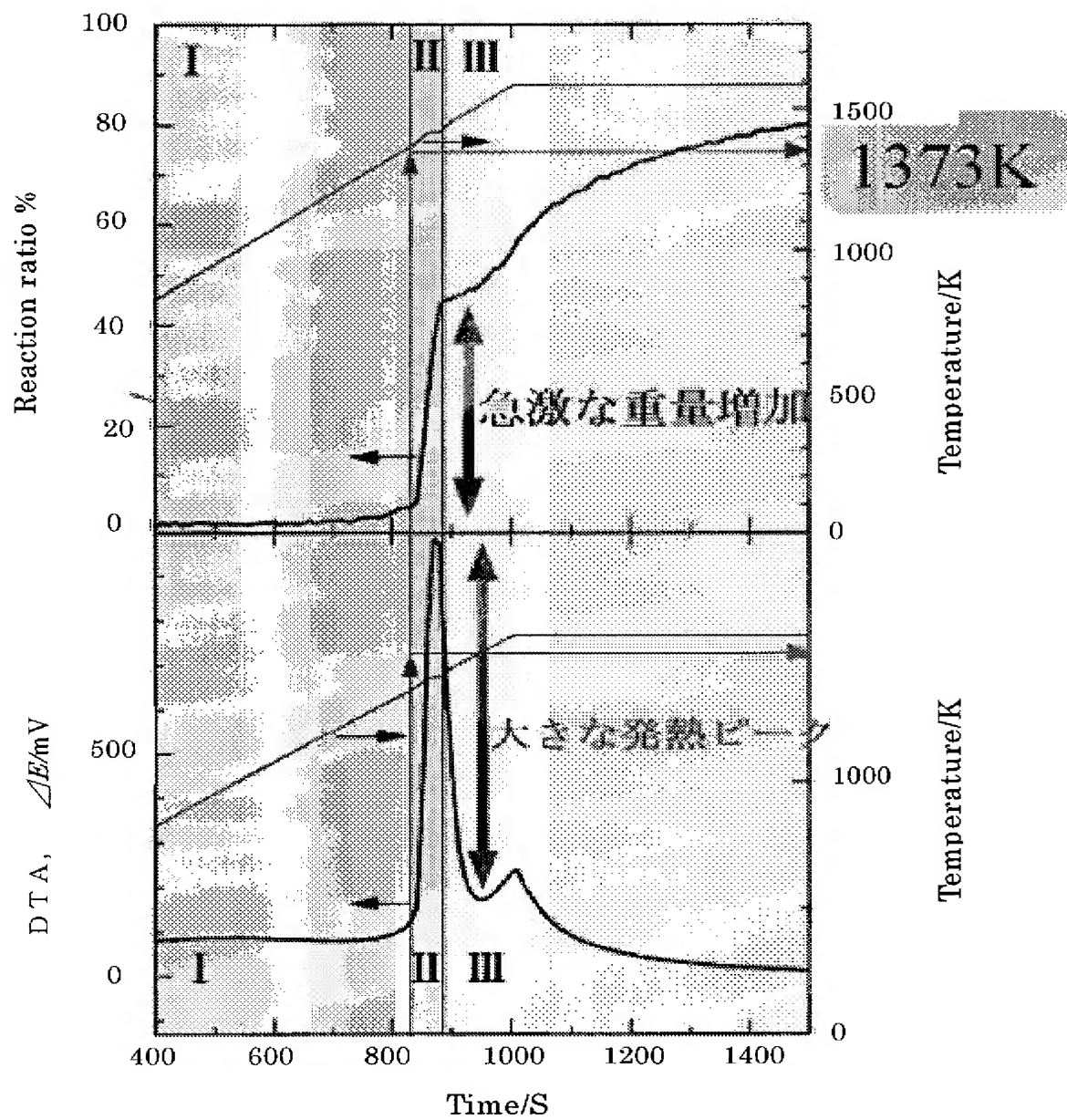
請求の範囲

- [1] 非酸化物セラミックスの表面を酸化して表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスを製造する方法であって、
- (1) 非酸化物セラミックスを準備する工程、
 - (2) 前記非酸化物セラミックスを炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックスおよび炉材に吸着もしくは収着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気とする工程、
 - (3) 炉内の雰囲気を 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気に保ちながら前記非酸化物セラミックスを当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300°C 低い温度以上の温度に加熱する工程、
 - (4) 前記工程(3)で加熱された非酸化物セラミックスと酸化性ガスとを接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックスの表面に酸化物層を形成する工程を含み、
- 且つ前記工程(4)において前記非酸化物セラミックスと酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、前記非セラミックスの温度が当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を 50 kPa 以下とすることを特徴とする方法。
- [2] 金属または半金属の窒化物又は炭化物からなる非酸化物セラミックスの表面に、当該金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる厚さ $0.1\text{--}100\text{ }\mu\text{ m}$ の酸化物層が形成され、前記酸化物層における前記非酸化物セラミックスと前記酸化物層の界面から少なくとも 20 nm の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とする表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。
- [3] 分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l(\text{nm})$ 及び $w(\text{nm})$ としたときに、 w が 20 nm 以上であり l が 500 nm 以上であり且つ w/l が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラックが、前記酸化物層の表面に実質的に存在しないことを特徴とする請求項2に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミ

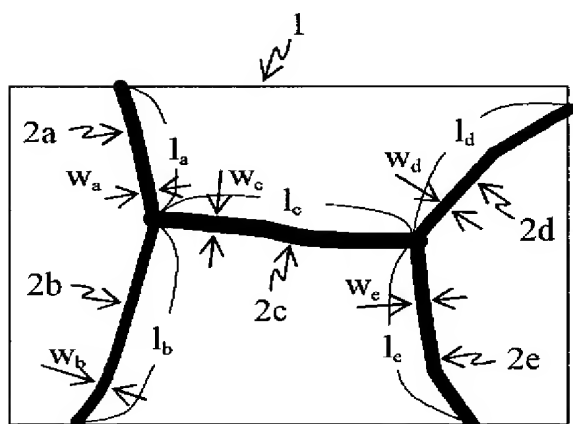
ックス。

- [4] 非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体からなり、酸化物層が実質的に多結晶 α -アルミナからなる請求項2又は3に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。
- [5] 請求項1に記載の方法で製造される表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。
- [6] 発熱体と、請求項2〜5の何れかに記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷却媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置。
- [7] 請求項2〜5の何れかに記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる耐プラズマ性部材。
- [8] プラズマ生成機構を備えた半導体または液晶製造装置におけるチャンバー構成部材である請求項7に記載の耐プラズマ性部材。
- [9] ウェハ保持器である請求項8に記載の耐プラズマ性部材。
- [10] 高周波導入用窓材である請求項9に記載の耐プラズマ性部材。

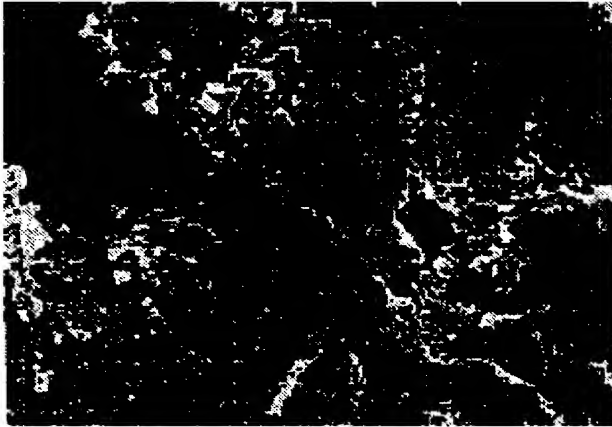
[図1]



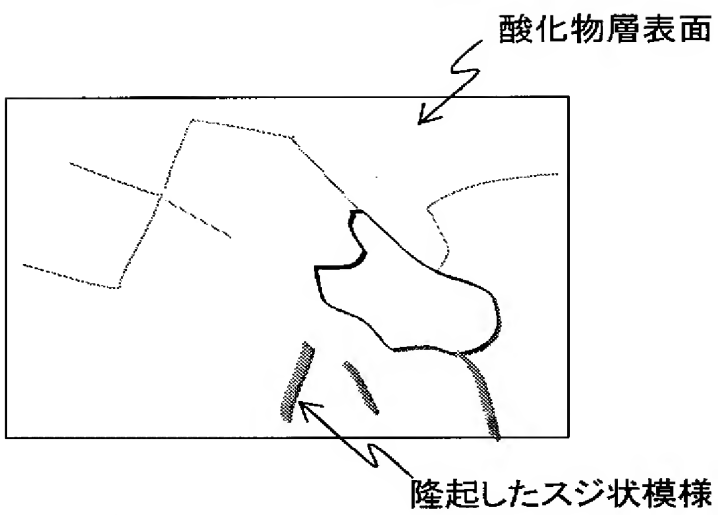
[図2]



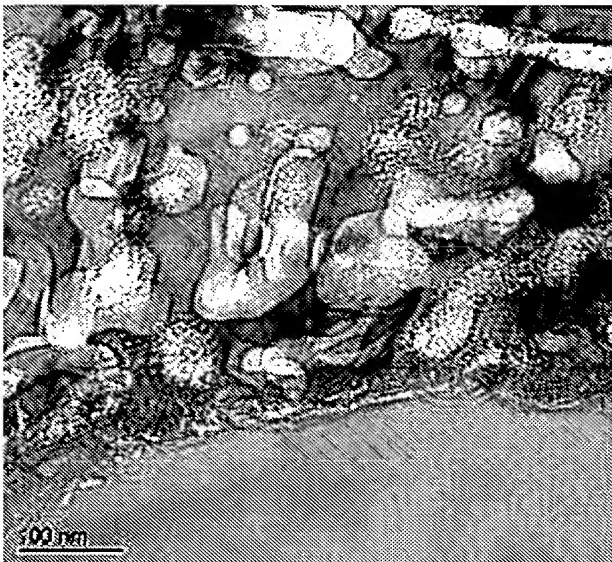
〔図3〕



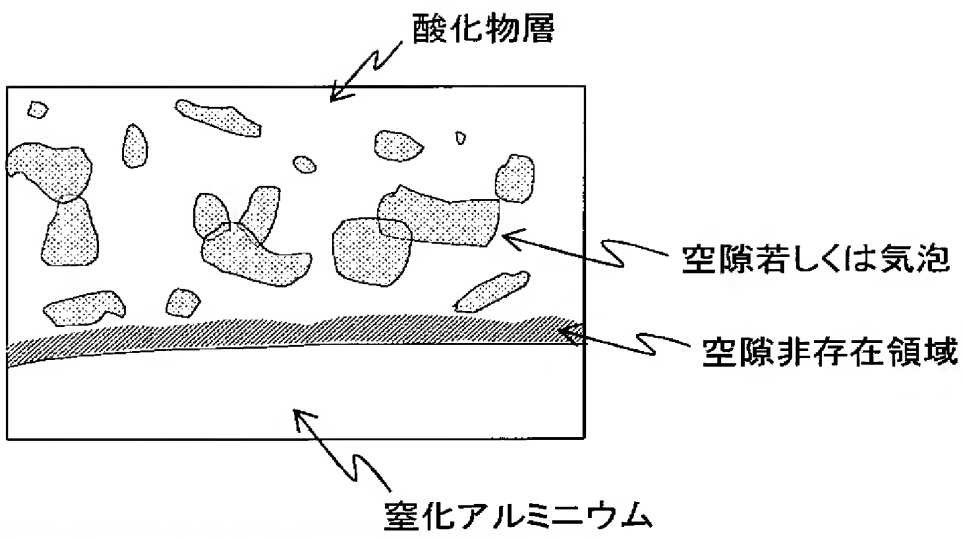
〔図4〕



〔図5〕



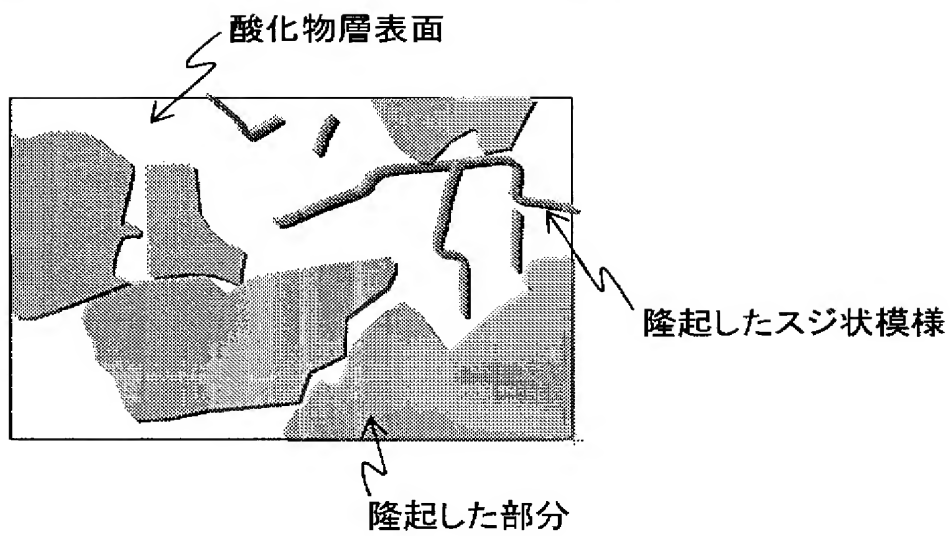
[図6]



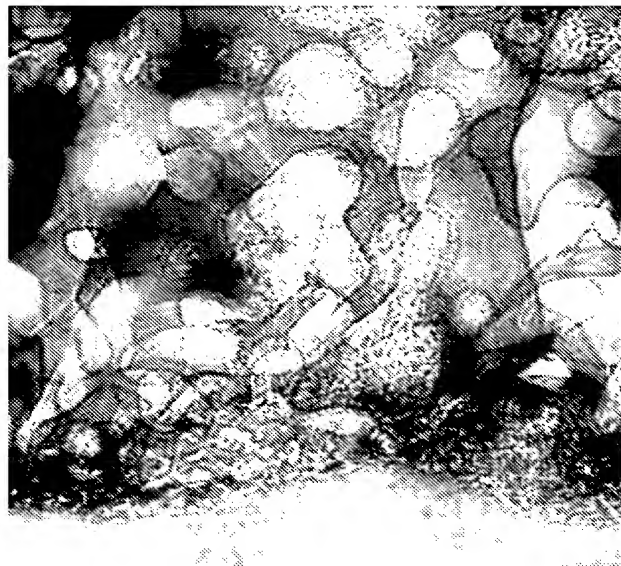
[図7]



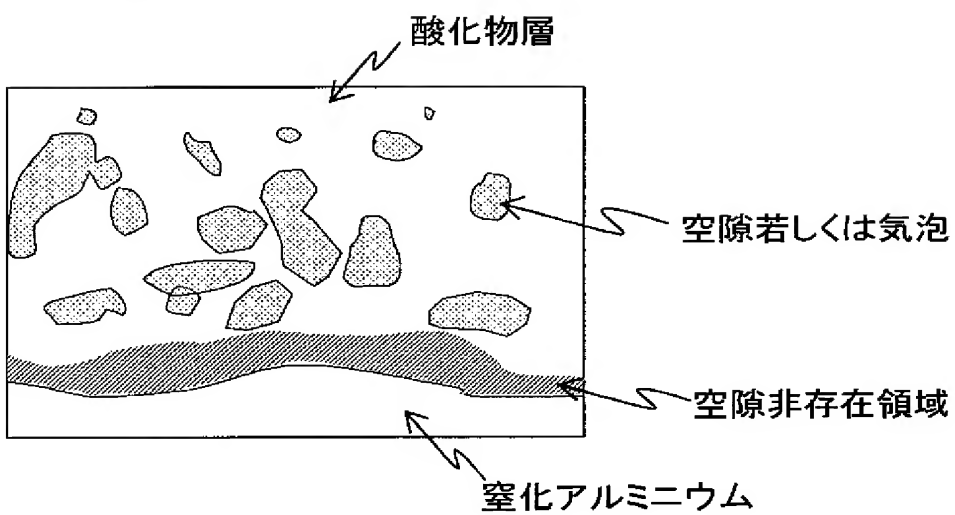
[図8]



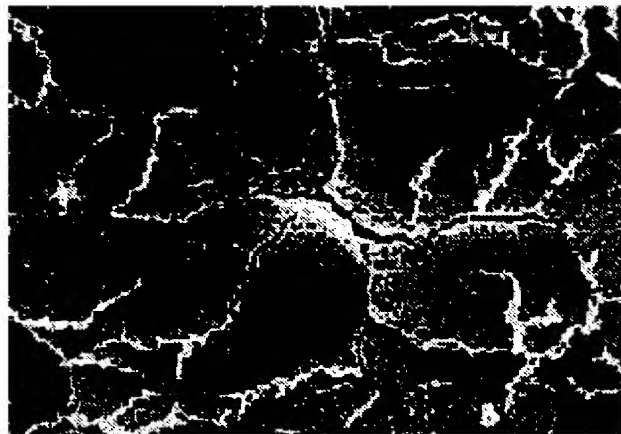
[図9]



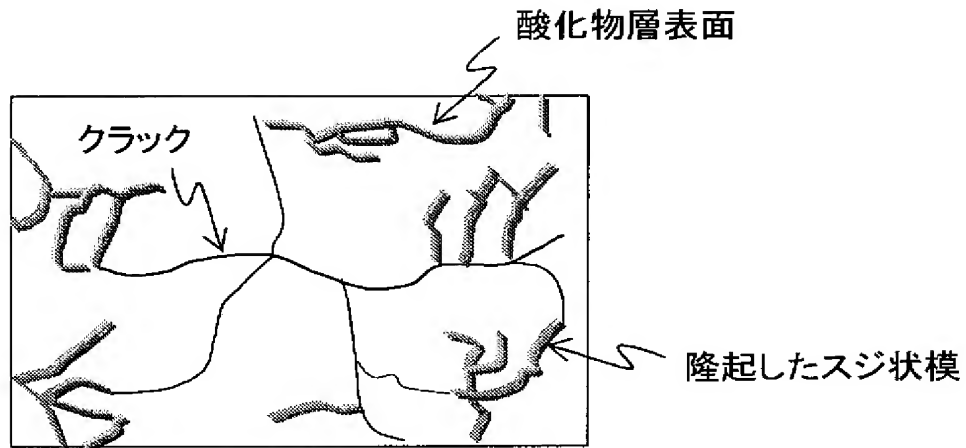
[図10]



[図11]



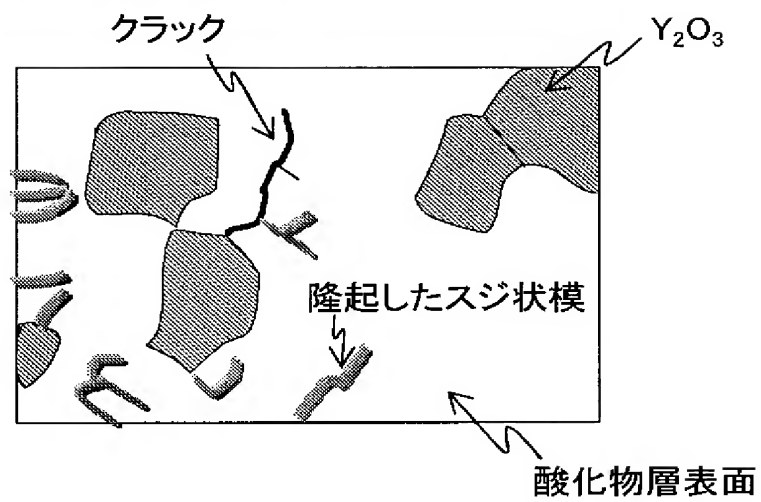
[図12]



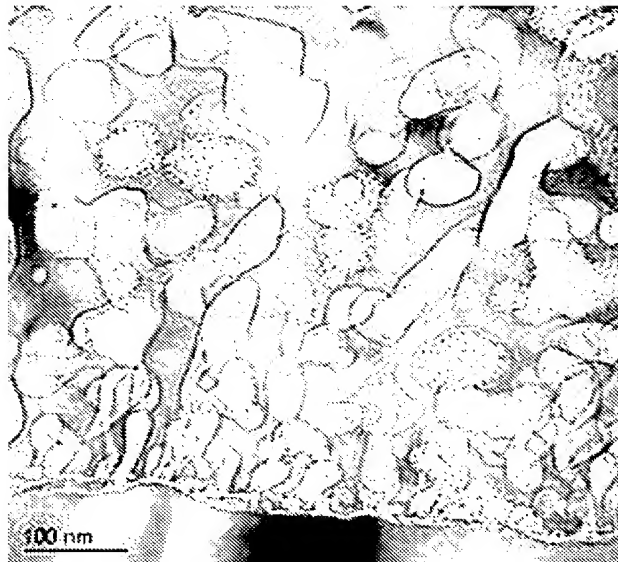
[図13]



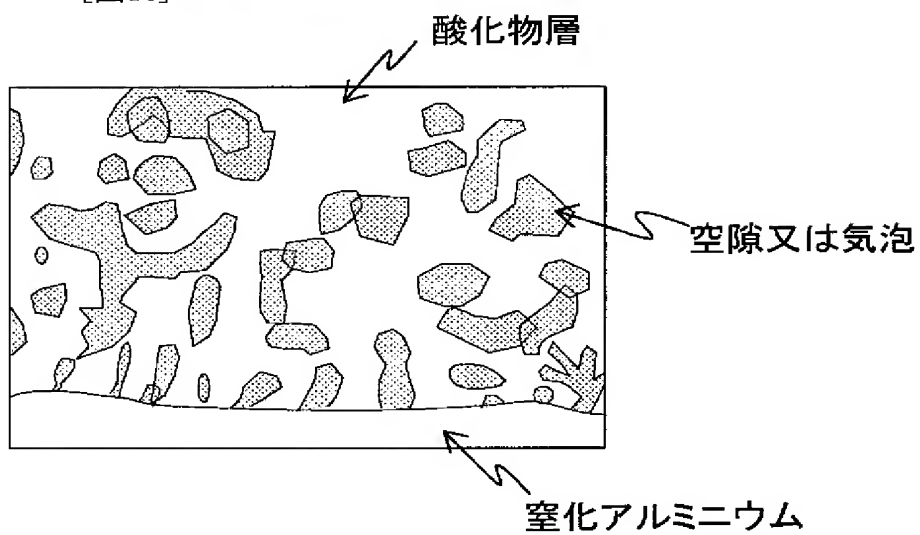
[図14]



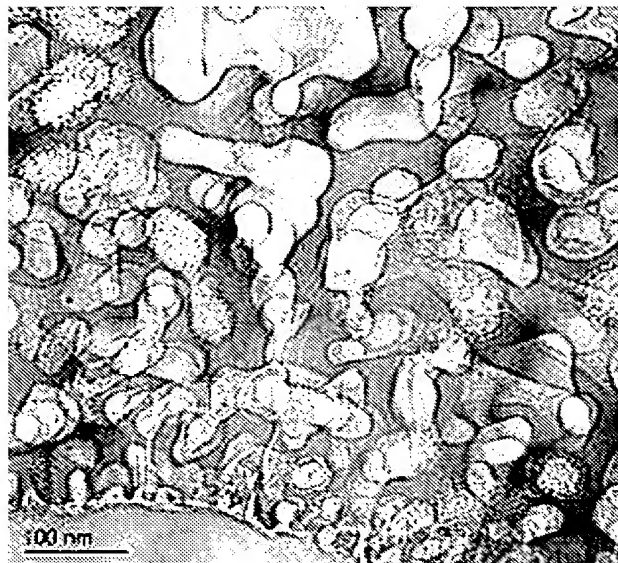
[図15]



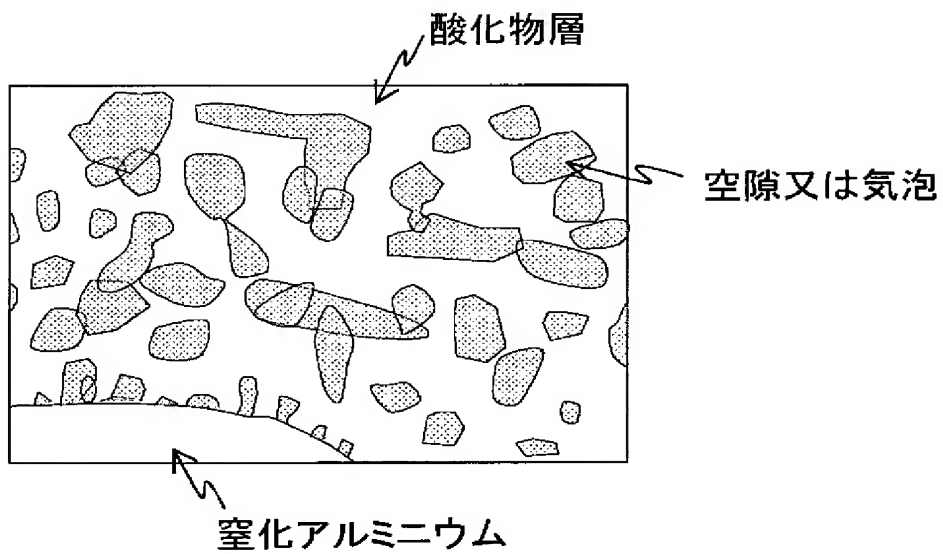
[図16]



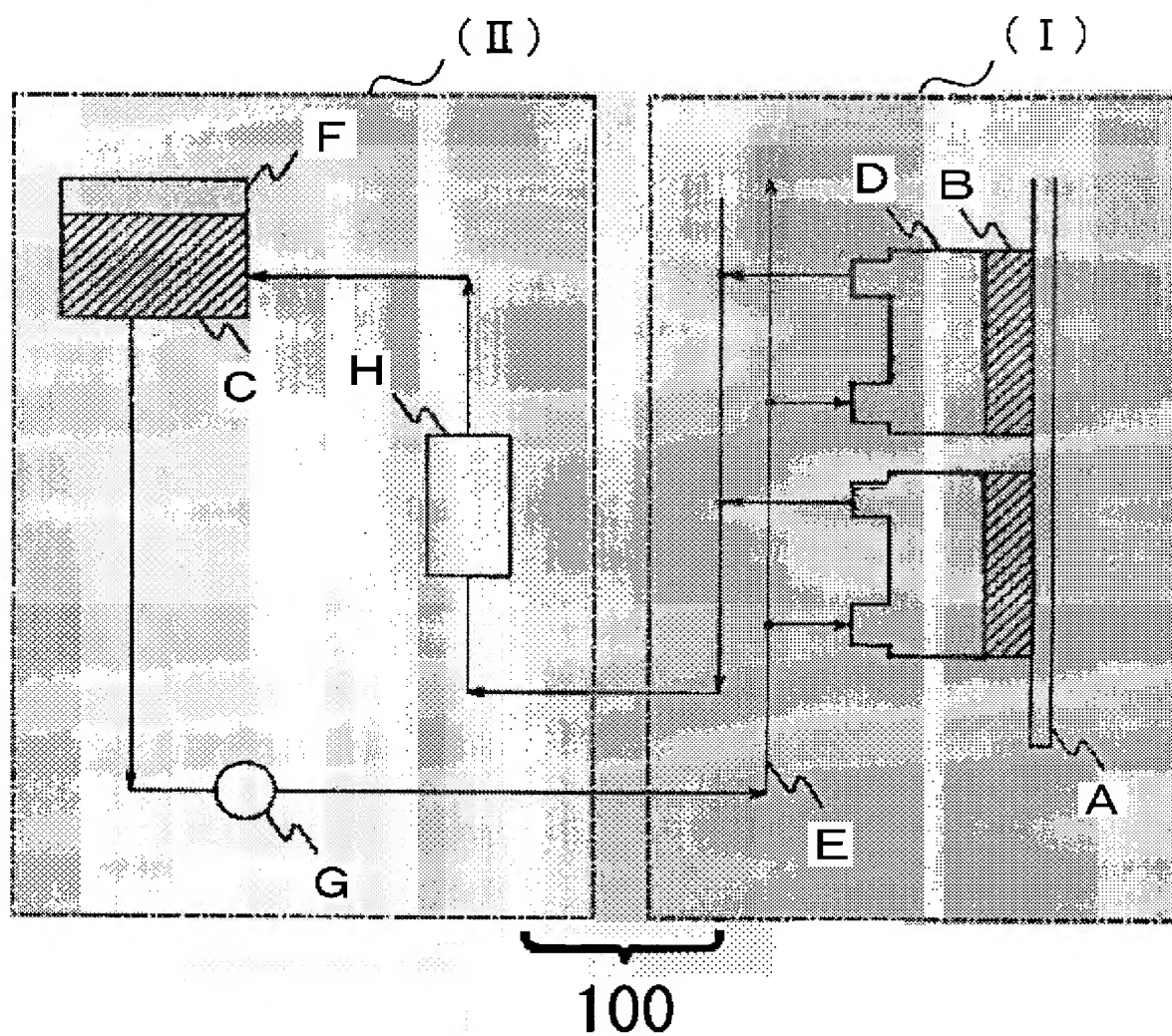
[図17]



[図18]



[図19]

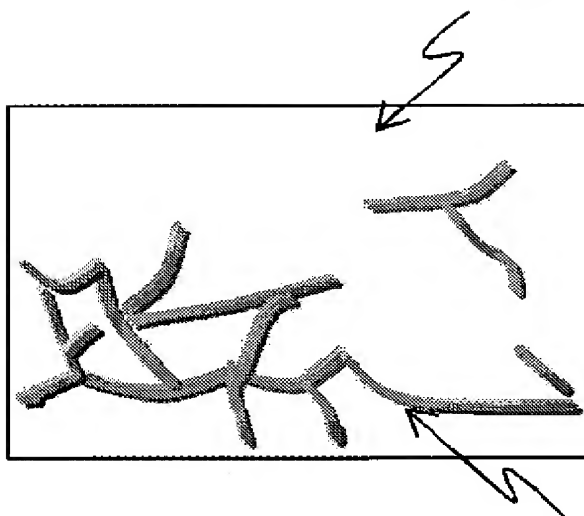


[図20]



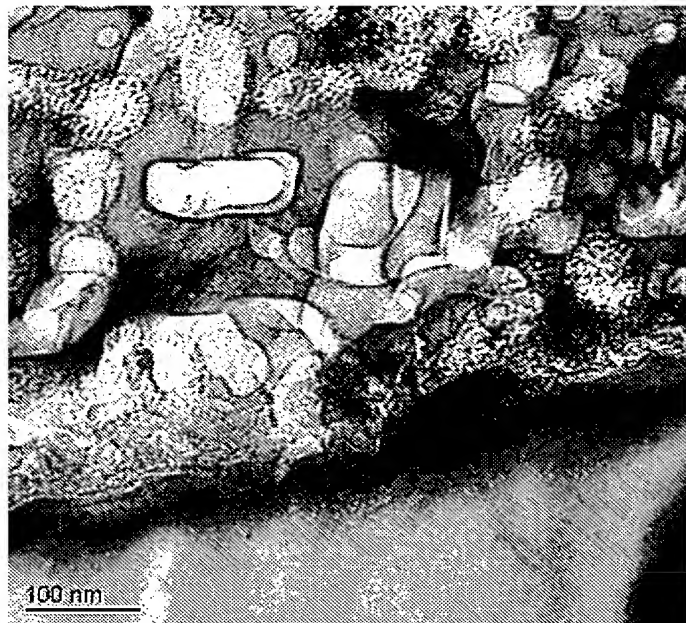
[図21]

酸化物層表面

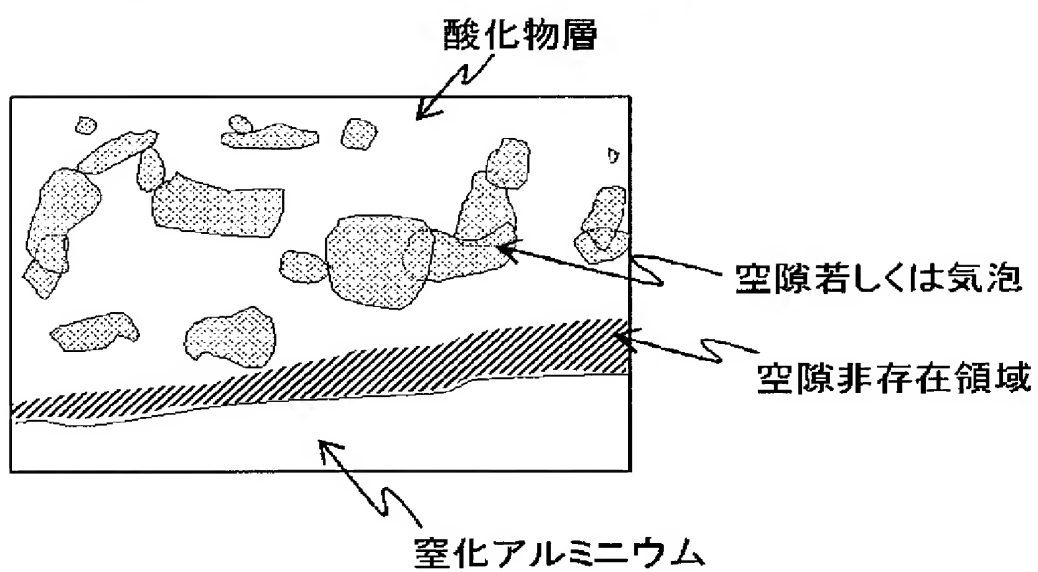


隆起したスジ状模様

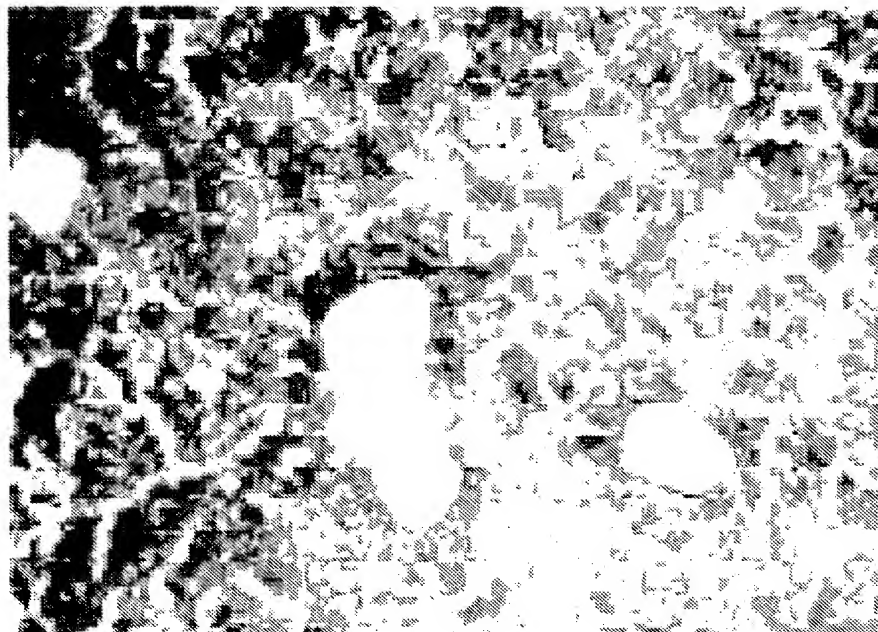
[図22]



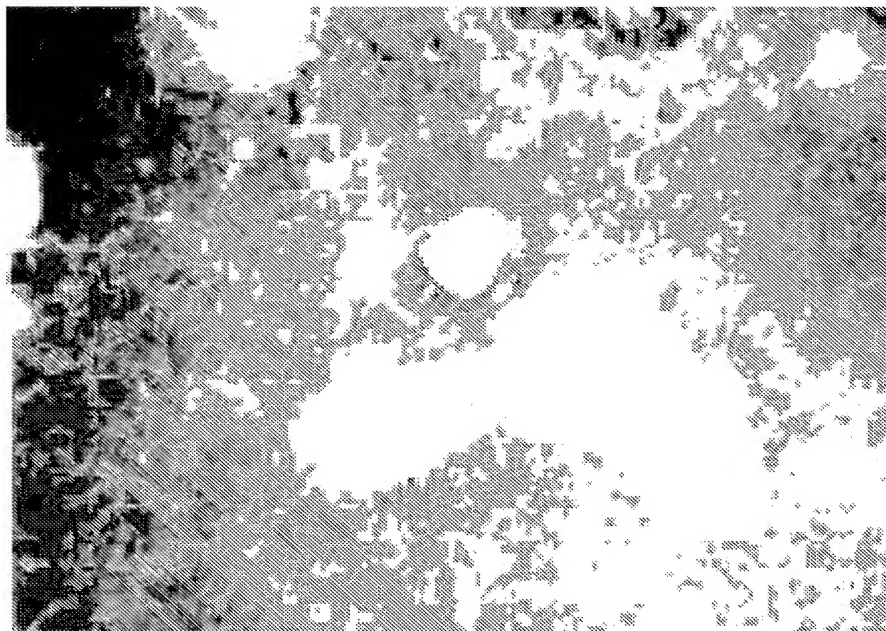
[図23]



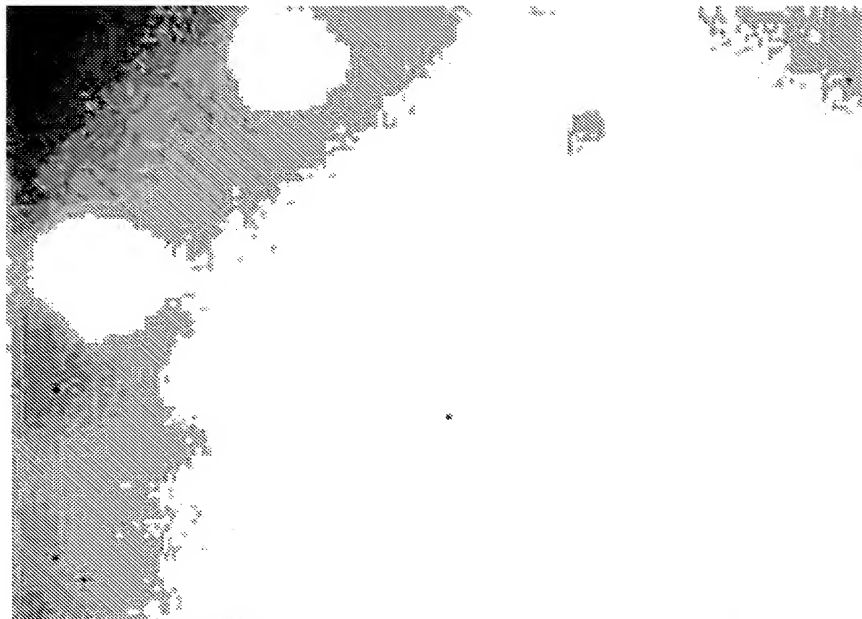
[[図24]]



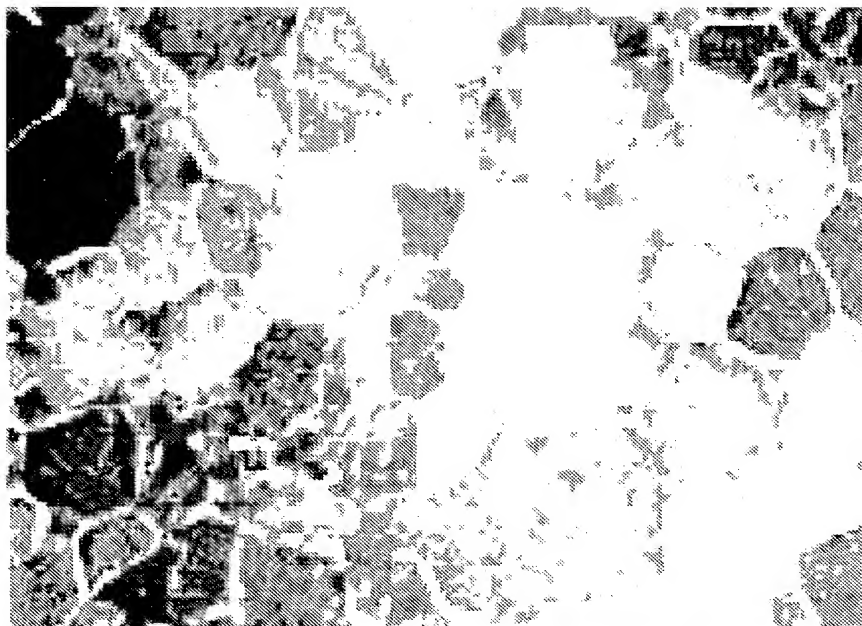
[[図25]]



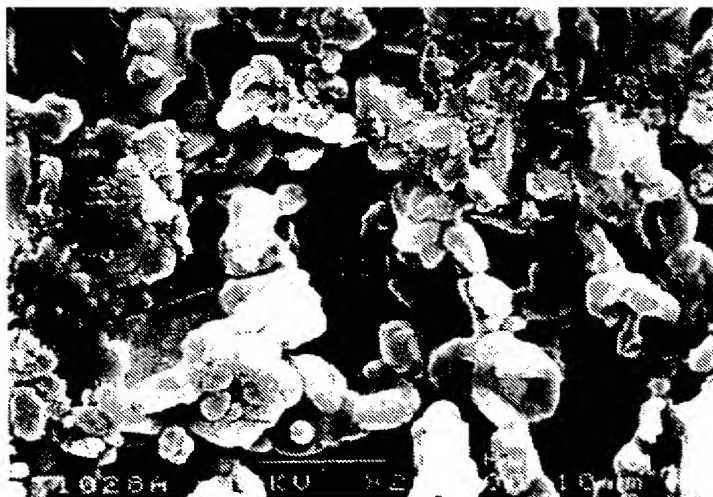
[[図26]]



[[図27]]

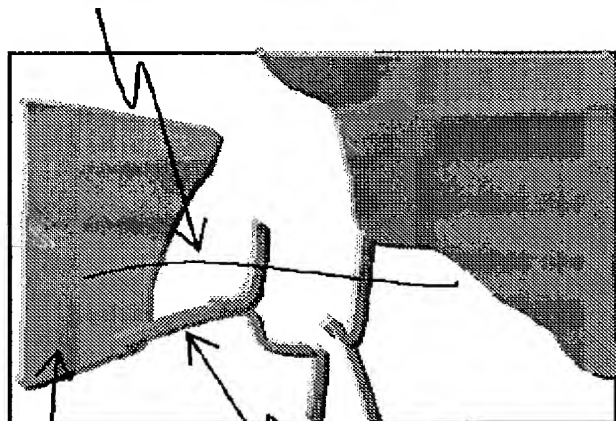


[[図28]]



[図29]

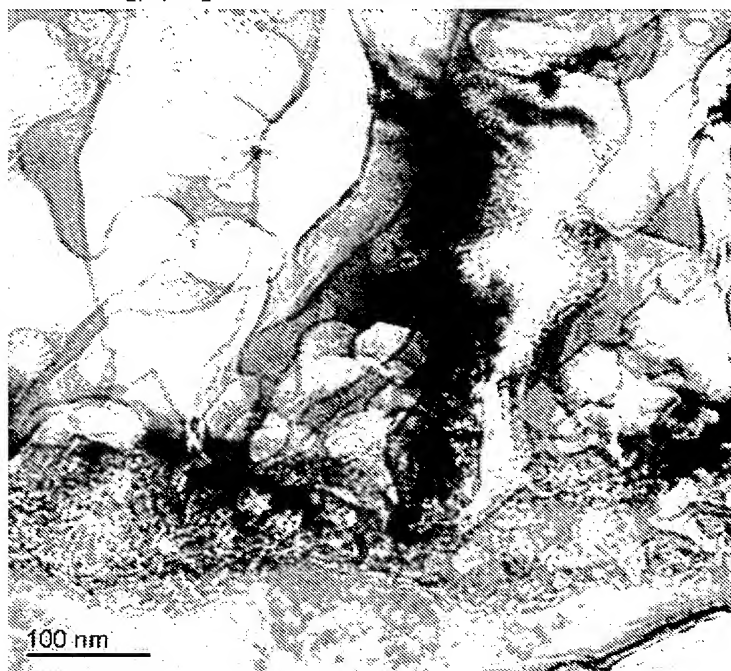
枝分かれのない幅の細いクラック



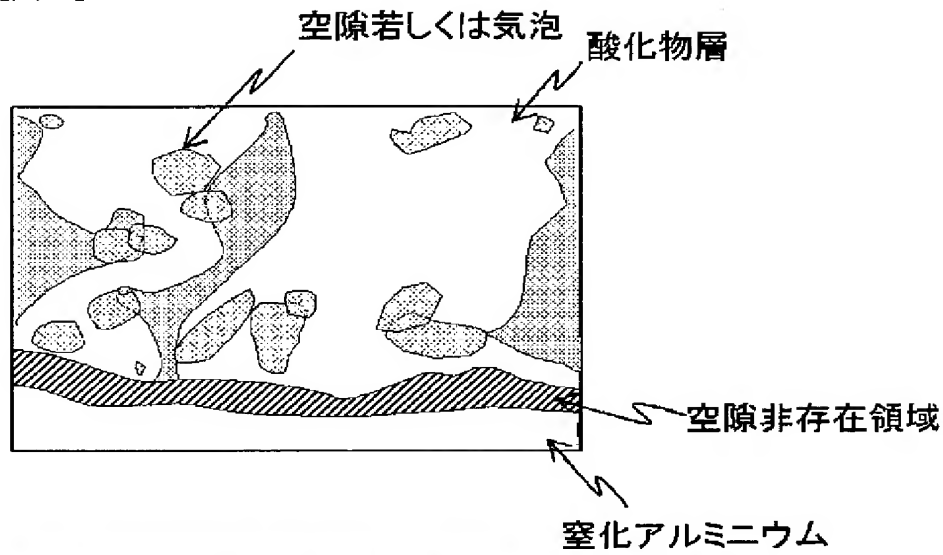
隆起したスジ状模様

隆起した部分

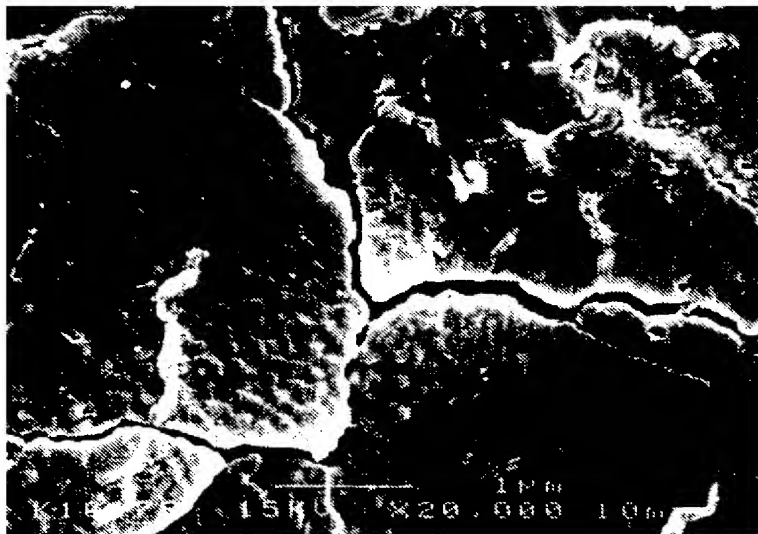
[図30]



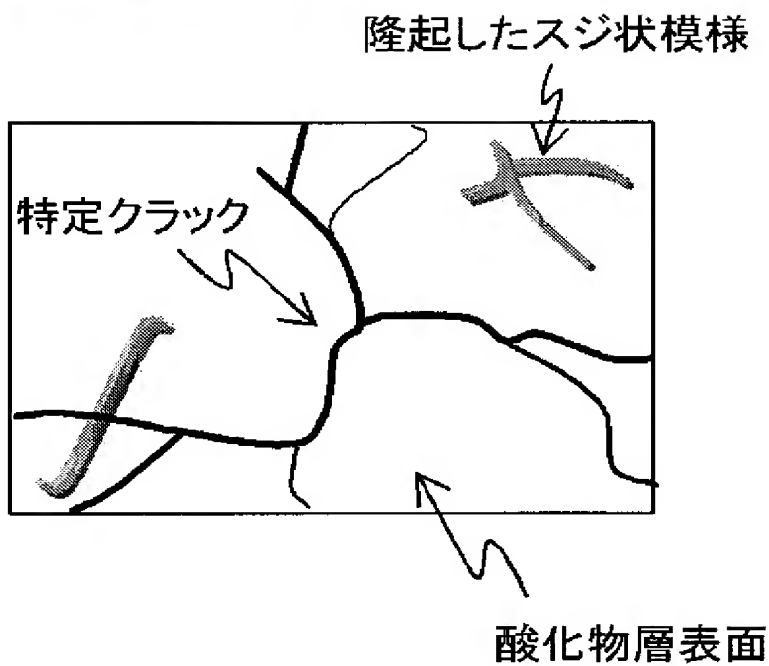
[図31]



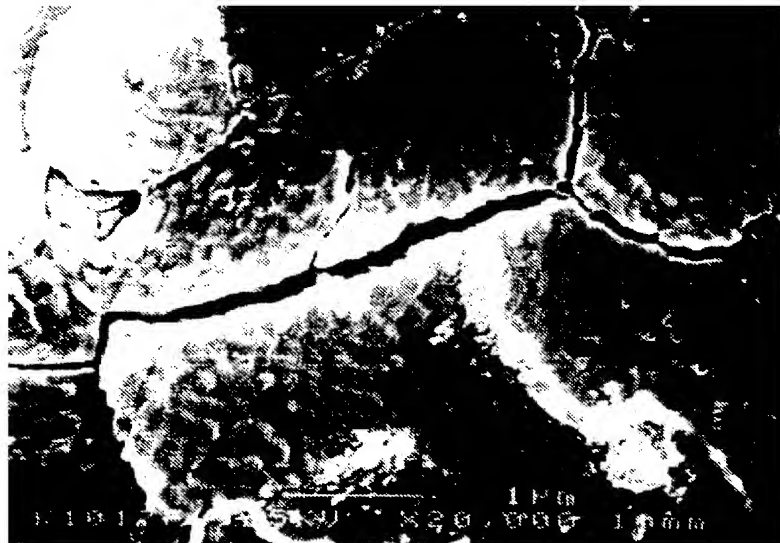
[図32]



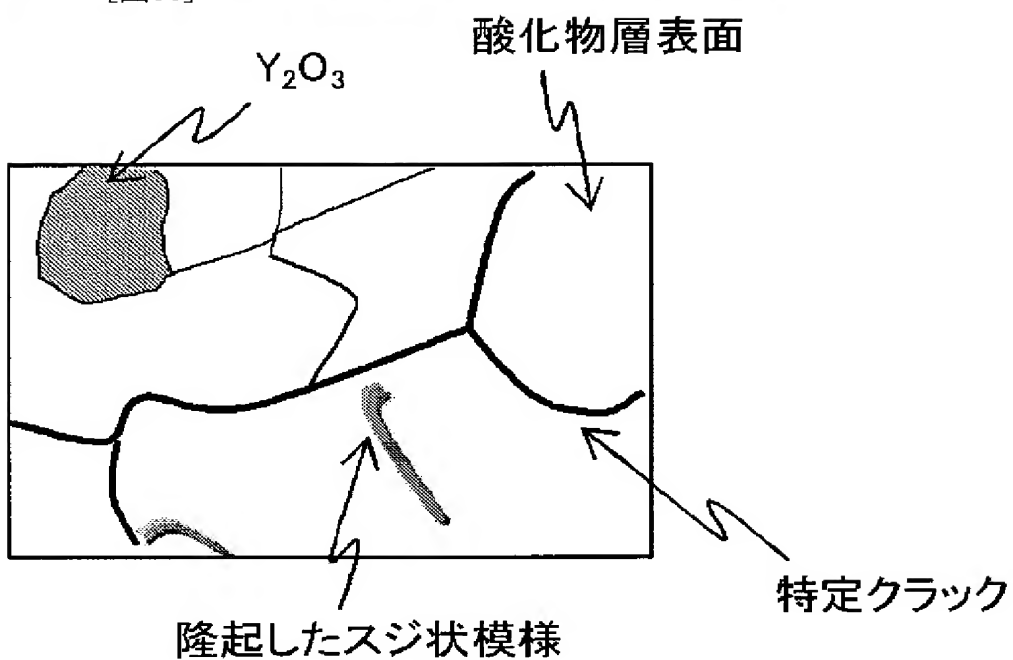
[図33]



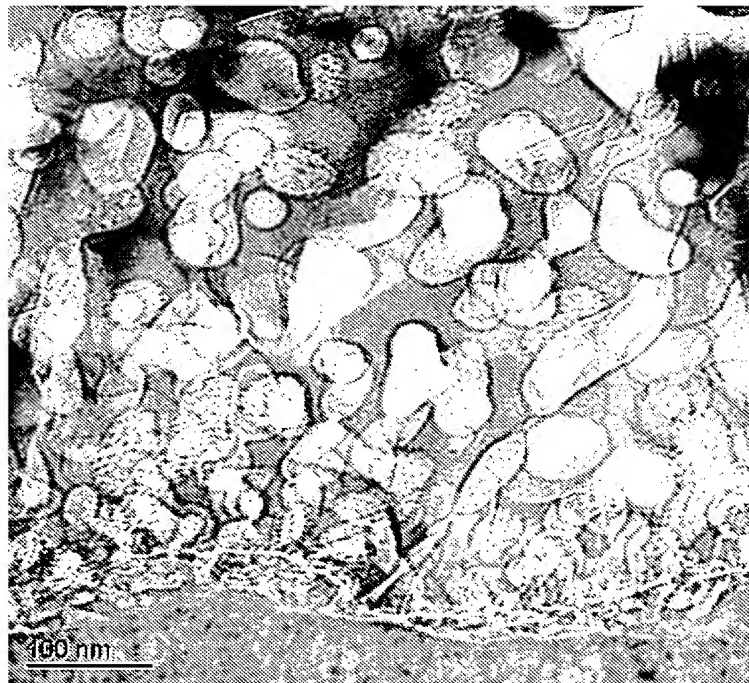
[図34]



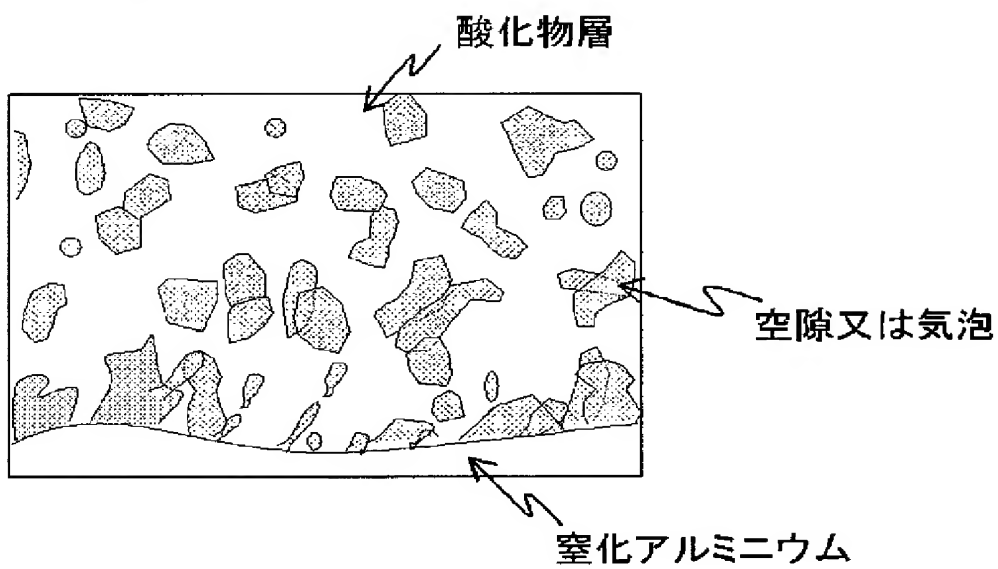
[図35]



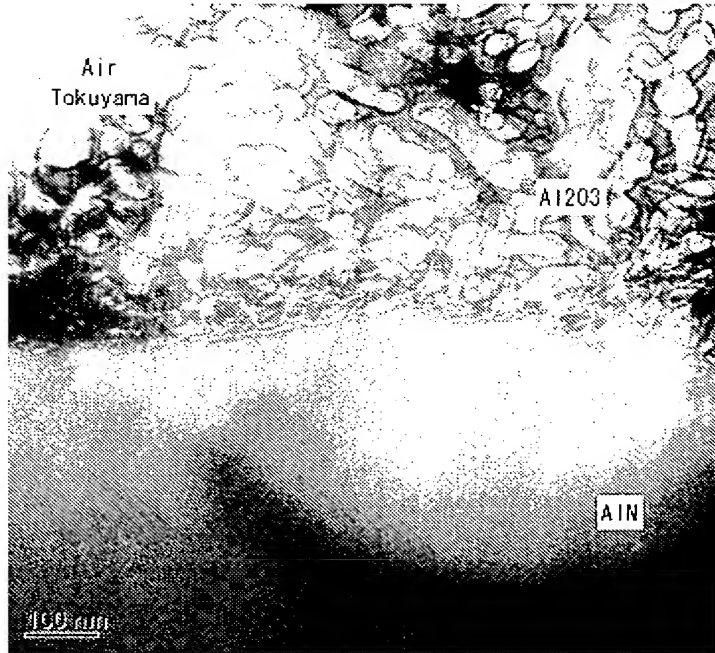
[図36]



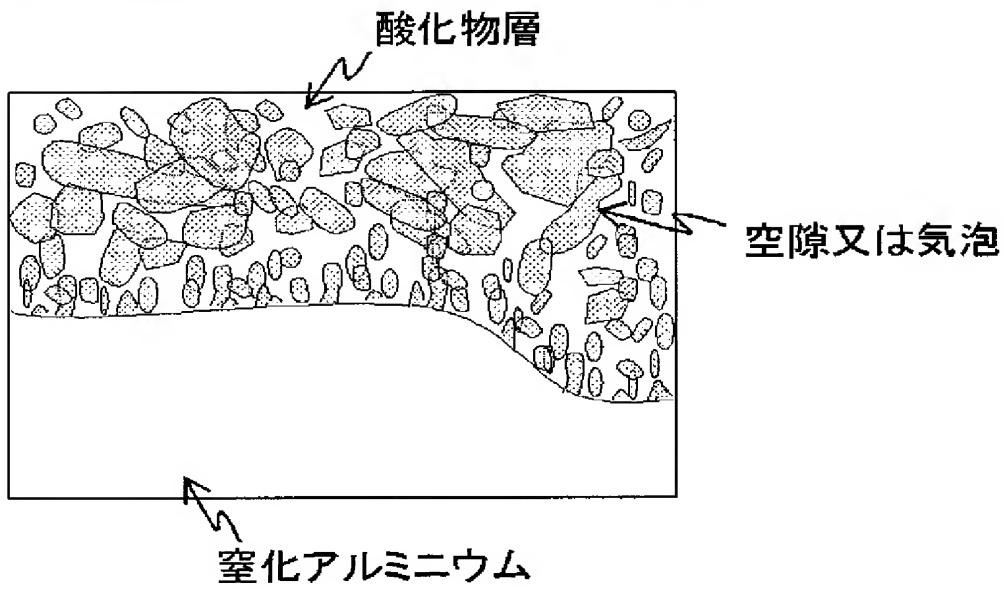
[図37]



〔図38〕



〔図39〕



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B35/581, C04B41/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C04B35/00-35/64, C04B41/80-41/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Hiroyuki FUKUYAMA, Tetsuharu TAGAMI, Kazuhiro NAGATA, "Chikka Aluminium no Koon Sanka Kiko no Kaimei to Atarashii Hyomen Kaishitsuho no Kaihatsu", The Mining and Materials Processing Institute of Japan Shuki Taikai Kumamoto, 23 September, 2002 (23.09.02), (D)D3-13, pages 351 to 352	2-5 1,6-10
Y	JP 2002-274949 A (Yugen Kaisha Yamaguchi TLO), 25 September, 2002 (25.09.02), Par. No. [0042] (Family: none)	1,6-10
Y	JP 2000-150752 A (Hitachi, Ltd.), 30 May, 2000 (30.05.00), Claim 1 (Family: none)	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2005 (05.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-181049 A (Kyocera Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Par. No. [0044]; Fig. 1 (Family: none)	7, 8, 10
Y	JP 09-232409 A (Kyocera Corp.), 05 September, 1997 (05.09.97), Claims 1, 2 (Family: none)	9
A	JP 02-083285 A (Hitachi, Ltd.), 23 March, 1990 (23.03.90), Page 3, upper left column to lower left column (Family: none)	1-10
A	JP 03-125463 A (Mitsubishi Metal Corp.), 28 May, 1991 (28.05.91), Page 3, lower right column (Family: none)	1-10
A	JP 2000-119080 A (Furukawa Kikai Kinzoku Kabushiki Kaisha), 25 April, 2000 (25.04.00), Par. No. [0023] (Family: none)	1-10
A	JP 04-092869 A (Hitachi Metals, Ltd.), 25 March, 1992 (25.03.92), Page 2, lower right column (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C04B35/581, C04B41/87

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C04B35/00-35/64, C04B41/80-41/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	福山博之, 田上哲治, 永田和宏, 窒化アルミニウムの高温酸化機構の解明と新しい表面改質法の開発, 資源・素材学会秋季大会 熊本, 2002. 9. 23, (D) D3-13, p. 351-352	2-5 1, 6-10
Y	J P 2002-274949 A (有限会社山口ティール・エル・オー) 2002. 09. 25, 【0042】 (ファミリーなし)	1, 6-10
Y	J P 2000-150752 A (株式会社日立製作所) 2000. 05. 30, 【請求項1】 (ファミリーなし)	6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05. 04. 2005

国際調査報告の発送日
26. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 三崎 仁	4 T	3 5 5 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3415		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-181049 A (京セラ株式会社) 2001. 07. 03, 【0044】, Fig. 1 (ファミリーなし)	7, 8, 10
Y	J P 09-232409 A (京セラ株式会社) 1997. 09. 05, 【請求項1】, 【請求項2】 (ファミリーなし)	9
A	J P 02-083285 A (株式会社日立製作所) 1990. 03. 23, 第3頁左上欄～左下欄 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 03-125463 A (三菱金属株式会社) 1991. 05. 28, 第3頁右下欄 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2000-119080 A (古河機械金属株式会社) 2000. 04. 25, 【0023】 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 04-092869 A (日立金属株式会社) 1992. 03. 25, 第2頁右下欄 (ファミリーなし)	1-10